DIE ÄTHERISCHEN ÖLE

DIE
ÄTHERISCHEN ÖLE

VON

E. GILDEMEISTER UND FR. HOFFMANN.

DRITTE AUFLAGE

VON

E. GILDEMEISTER.

BEARBEITET IM AUFTRAGE DER

SCHIMMEL & CO. AKTIENGESELLSCHAFT, MILTITZ BEI LEIPZIG.

ZWEITER BAND.

MIT NEUN KARTEN UND ZAHLREICHEN SCHWARZEN
UND BUNTEN ABBILDUNGEN.

ER SCHIMMEL & CO. AKTIENGESELLSCHAFT

MILTITZ BEI LEIPZIG.

EN BUCHHANDEL: L. STAACKMANN, LEIPZIG)

1929.

Verzeichnis der Abbildungen und Karten.

Schwarze Abbildungen.

Bunte Abbildungen.

Karten.

Inhaltsverzeichnis.

Abteilung: **Schizophytae.**

Abteilung: **Chlorophyceae.**

Abteilung: **Eumycetes.**

Die Öle der Cupresseae.

Seite

Familie: Musaceae.

Familie: Zingiberaceae.

Familie: Orchidaceae.

Familie: Saururaceae.

Familie: Piperaceae.

Seite

Familie: Ranunculaceae.

Familie: Berberidaceae.

Familie: Menispermaceae.

Familie: Magnoliaceae.

Familie: Calycanthaceae.

Familie: Anonaceae.

Familie: Myristicaceae.

Seite

Familie: Monimiaceae.

Familie: Lauraceae.

Familie: Hernandiaceae.

Familie: Papaveraceae.

Familie: Cruciferae.

Familie: Leguminosae.

Familie: Geraniaceae.

Seite

Familie: Tropaeolaceae.

Familie: Erythroxylaceae.

Familie: Zygophyllaceae.

Familie: Rutaceae.

Abteilung: **Schizophytae.**

Durch die Lebenstätigkeit einer großen Anzahl der niedrigsten Glieder des Pflanzenreichs entstehen Gerüche, meist unangenehmer Art (Fäulnis- und Modergerüche). Bei einzelnen dieser kleinen Lebewesen ist aber die Entwicklung angenehm duftender Riechstoffe, die den von höheren Pflanzen hervorgebrachten ähnlich sind, beobachtet worden. Isoliert konnten solche bisher nicht werden. So erzeugt, um einige Beispiele aus der Familie der *Bacteriaceae* zu nennen, *Bacterium fragi*[1]) Erdbeergeruch; *Bacillus aromaticus lactis*[2]) entwickelt beim Wachstum in der Milch ein starkes, fruchtähnliches Aroma. Die in der Butter aufgefundene Bakterie *Pseudomonas fragarioidea*[3]) zeigt Erdbeer- und Ananasgeruch.

Erdgeruch[4]) wird durch den Strahlenpilz *Actinomyces odorifer*[5]) (Familie der *Actinomycetaceae*) hervorgerufen. Ebenso entwickeln Kulturen von *Streptothrix odorifera* nach Rullmann[6]) auf allen organischen Nährmedien Erdgeruch. (Vielleicht sind die beiden zuletzt genannten Bakterien identisch.) Übrigens ist nach Berthelot und André[7]) der Riechstoff der feuchten Ackererde mit Wasserdampf flüchtig, verhält sich also wie ein ätherisches Öl.

Der Familie der *Coccaceae* gehört der *Micrococcus esterificans*[8]) an, der Fruchtäthergeruch erzeugt.

[1]) Annal. de Pharm. **9** (1903), 375.

[2]) Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 8, 584; Chem. Zentralbl. **1902**, I. 1282.

[3]) Chem.-Ztg. Rep. **32** (1908), 23.

[4]) Vgl. Kühl, Erdgeruch, Naturw. Umschau der Chem.-Ztg. **4** (1915), 102.

[5]) s. auch Salzmann, Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 8, 347; Chem. Zentralbl. **1902**, I. 1069.

[6]) Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. (1895), 884.

[7]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Ges.-Amt **15** (1898/99), 500; **24** (1906), 256.

[8]) Compt. rend. **112** (1891), 598.

Abteilung: **Chlorophyceae.**

Familie: TRENTEPOHLIACEAE (CHROOLEPIDACEAE).

1. Veilchenmoosöl.

Trentepohlia iolithus (L.) Wallr. (*Chroolepus iolithus* Ag.), eine Alge, riecht stark nach Veilchen und wird deshalb, aber nicht ganz richtig, mit „Veilchenmoos“ bezeichnet. Die Pflanze bildet im frischen Zustande rotbraune, trocken graugrüne, dünne, stark verfilzte Überzüge auf Felsen (daher „Veilchenstein“, so z. B. im Riesengebirge). Durch Destillation der Alge mit Wasserdampf erhielten M. Bamberger und A. Landsiedl[1]) ein gelbes ätherisches Öl, das den charakteristischen Geruch der Pflanze besitzt.

Abteilung: **Eumycetes.**

Familie: SACCHAROMYCETACEAE.

2. Cognacöl.

Cognac- oder Weinfuselöl entsteht als Nebenprodukt bei der alkoholischen Gärung des Weintraubensaftes durch die Hefepilze *Saccharomyces ellipsoideus, S. apiculatus, S. exiguus* und anderer. Eigenschaften und Zusammensetzung des Cognacöls sind bei der Familie der *Vitaceae* beschrieben.

Familie: POLYPORACEAE.

3. Weidenschwammöl.

Der Weidenschwamm, *Trametes suaveolens* Fr. (*Boletus suaveolens* L.) früher offizinell als *Fungus suaveolens* oder *Fungus salicis,* enthält einen angenehm nach Anis riechenden Körper, dessen Geruch besonders beim Trocknen der zerschnittenen Pilze deutlich hervortritt, und der bei der Destillation mit Wasserdampf zerstört wird. Das durch feine, suspendierte Flocken trübe Destillat riecht nicht mehr nach Anis, sondern hat denselben Geruch wie das im Fliegenpilz enthaltene Amanitol[2]).

[1]) Monatsh. f. Chem. 21 (1900), 571; Chem. Zentralbl. **1900**, II. 637.

[2]) J. Zellner, Monatsh. f. Chem. **29** (1908), 53; Chem. Zentralbl. **1908**, I. 1471. — Amanitol ist auch in dem sogenannten unechten Feuerschwamm, *Polyporus igniarius* Fr., enthalten. J. Zellner, Monatsh. f. Chem. **29** (1908), 1187.

4. Steinpilzöl.

Seinen angenehmen Geruch verdankt der Steinpilz, *Boletus edulis* Bull., einem ätherischen Öle. H. Haensel[1]) erhielt bei der Destillation von getrockneten Steinpilzen mit Wasserdampf 0,056 % eines dunkelbraunen Öls, das bei 34° schmilzt, leichtlöslich in Äther und schwerlöslich in Alkohol ist.

Familie: AGARICACEAE.

5. Fliegenpilzöl.

Das Petrolätherextrakt aus dem zerkleinerten Fliegenpilz, *Amanita muscaria* L., enthält neben fettem ein ätherisches Öl von starkem, charakteristischem Geruch, wie er auch eßbaren Pilzen eigen ist[2]). Zellner[3]) erhielt bei der Destillation getrockneter Fliegenpilze mit Wasserdampf kleine Mengen eines von ihm Amanitol genannten, campherartigen Körpers vom Smp. 40°. Er bildet feine, weiße Flocken, ist neutral und hat einen eigentümlichen, fast an Petersilie erinnernden Geruch.

Familie: TUBERCULARIACEAE.

Der Pilz *Fusarium aquaeductum (moschatum)*, der sich oft in Abwässern so stark entwickelt, daß er Rohrleitungen verstopft, ist durch einen intensiven Moschusgeruch ausgezeichnet.

Familie: PARMELIACEAE.

6. Isländisch Moosöl.

Die Isländisch Moos genannte Flechte *Cetraria islandica* L. gibt bei der Destillation 0,051 % eines bräunlichen, beim Stehen Kristalle abscheidenden Öls[4]). d_{15° 0,8765; S. Z. 72; V. Z. 98; α_D inaktiv bis $+1°36'$.

Familie: USNEACEAE.

7. Eichenmoosöl.

Unter dem Namen Eichenmoos, *Lichen quercinus viridis, Muscus arboreus, Muscus Acaciae,* auch *Mousse de chêne*

[1]) Chem. Zentralbl. **1903**, I. 1137.

[2]) W. Heinisch u. J. Zellner, Monatsh. f. Chem. **25** (1904), 537; Chem. Zentralbl. **1904**, II. 909.

[3]) Monatsh. f. Chem. **26** (1905), 742; Chem. Zentralbl. **1905**, II. 409.

[4]) Haensel, Apotheker-Ztg. **17** (1903), 744.

oder *Mousse odorante,* werden in der Parfümerie die Flechten *Evernia prunastri* Ach. und *E. furfuracea* Fr. gebraucht. Man verwendet den eigenartigen Riechstoff dieser Pflanze entweder in Form einer spirituösen Tinktur oder als „Essence concrète", die durch Extraktion der Flechte mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen wird. Sie enthält ein flüchtiges Öl, das man erhält, wenn man das Extrakt mit Aceton behandelt, das Harze und Chlorophyll ungelöst läßt. Nach Verdunsten des Acetons bleibt ein Öl zurück, das nach der Destillation im Vakuum eine farblose Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch bildet.

Aus dem Ergebnis einer von ihm ausgeführten Untersuchung hatte M. Gattefossé[1]) geschlossen, daß das Öl fast ganz aus einem „Lichenol" genannten, dem Carvacrol isomeren Phenol bestände. Nach A. St. Pfau[2]) ist aber das sogenannte Lichenol Everninsäureäthylester (Smp. 73,5 bis 74°); er wies in dem Öl außerdem Everninsäure (Smp. 169 bis 169,5°) und Orcin (Smp. 55 bis 56°) nach.

Eine eingehende Untersuchung des Öls, das durch Wasserdampfdestillation der Flechte gewonnen war, und das eine bei gewöhnlicher Temperatur ölig-kristallinische Masse von dunkler Farbe und sehr kräftigem, angenehmem Geruch darstellte, ist von H. Walbaum und A. Rosenthal[3]) ausgeführt worden, wobei als Hauptbestandteil durch Ausziehen des Öls mit Natronlauge und Abscheiden mittels Kohlensäure Orcinmonomethyläther $C_8H_{10}O_2$ (Smp. 61 bis 62°; Sdp. 130° [6,5 mm]; $d_{15°}$ 1,1106, $\alpha_D + 0$; $n_{D20°}$ 1,54734) isoliert wurde. Außerdem enthielt das Öl β-Orcincarbonsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_4$ (Smp. 142°).

Aus der alkoholischen Lösung des Eichenmoosextraktes gewannen Walbaum und Rosenthal Everninsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_4$ (Smp. 76°), der sich beim Stehen des Extraktes zusammen mit harzigen Massen abgesetzt hatte. Sie nehmen an, daß der Ester erst beim Ausziehen der Flechte mit Äthylalkohol durch Veresterung der im Ausgangsmaterial in freiem Zustande

[1]) Parfum. moderne 4 (1911), 6.
[2]) Les Parfums de France **1924**, 1121; Berl. Berichte **57** (1924), 468.
[3]) Berl. Berichte **57** (1924), 770; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 21.

vorkommenden Everninsäure[1]) entstanden ist. In *Evernia prunastri* kommt auch Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$ vor, die beim Kochen mit Barytwasser unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Orcin und Everninsäure zerfällt. Das Vorkommen von Everninsäureäthylester im alkoholischen Eichenmoosextrakt kann daher auch auf alkoholytische Spaltung der Evernsäure und Veresterung der dabei entstehenden Everninsäure zurückgeführt werden[2]). Diese Säure steht in naher genetischer Beziehung zum Orcinmonomethyläther, da sie durch Verlust von Kohlendioxyd in diesen übergehen würde. Darum ist auch ein Zusammenhang zwischen der Entstehung dieses Hauptbestandteils des Eichenmoosöls und der Evern- und Everninsäure wahrscheinlich.

Abteilung: **Embryophyta asiphonogama.**

Familie: JUNGERMANNIACEAE.

8. Öl von Mastigobryum trilobatum.

Das Öl von *Mastigobryum trilobatum* L. ist zuerst von C. E. J. Lohmann[3]), später von K. Müller[4]) in etwas größerer Menge dargestellt und von diesem genauer untersucht worden.

Die Pflanze verlor beim Trocknen an der Luft 90 % ihres Gewichtes und lieferte bei rationeller Wasserdampfdestillation 0,93 % der Trockensubstanz an orangegelbem ätherischem Öl, das im Geruch dem Sandel- und Cedernholzöl ähnlich war, aber auch gleichzeitig an Tannenwaldduft erinnerte; $d_{15°}$ 0,945 bis 0,947 (eine mit schlechter Ausbeute destillierte Probe hatte $d_{15°}$ 0,975); $[\alpha]_D + 12,88°$ (an unverdünntem Öl bestimmt); V. Z. 5,4. Bei

---

[1]) Das in dem als „Ziegenbart" bekannten Keulenschwammpilz *Sparassis ramosa* enthaltene Sparassol ist mit Everninsäuremethylester identisch. Wedekind u. Fleischer, Berl. Berichte **56** (1923), 2556; **57** (1924), 1121. — Pfau, ebenda 463. — Späth u. Jeschki, ebenda 471.

[2]) H. Walbaum, Riechstoffindustrie **1926**, 233; **1927**, 141.

[3]) Beitrag zur Chemie und Biologie der Lebermoose. Dissertation. Jena 1903, S. 22; Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 110.

[4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **45** (1905), 299; Chem. Zentralbl. **1905**, II. 768; Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 113.

der Verseifung wurde eine bei 16° halbfeste Säuremasse gewonnen, die ein weißes, in Äther lösliches Bleisalz lieferte. Die Hauptmenge des Öls siedete bei 260 bis 270°. Das Destillat war von blaugrüner Farbe, $d_{20°}$ 0,946; $[\alpha]_D$ + 25,59°; es enthielt 87,06 % C und 12,65 % H. Bei der Oxydation dieser Hauptfraktion mit Chromsäure und Eisessig wurde ein Körper $C_{10}H_{16}O$ erhalten (Sdp. 260°), weshalb der Verfasser dem Ausgangsprodukt die Terpenformel $C_{10}H_{16}$ zuschreibt. Der Nachlauf des Öls (Sdp. 270 bis 285°) enthielt 5,4 % Sauerstoff und hatte die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ + 42,21° (in 3,9 %iger alkoholischer Lösung bestimmt).

9. Öl von Leioscyphus Taylori.

Das bei 100° getrocknete und gepulverte Lebermoos *Leioscyphus Taylori* Hook., lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf 1,6 % dickflüssiges, blaugrünes ätherisches Öl[1]) von sehr intensivem, lang anhaftendem, eigenartigem Geruch und sehr unangenehmem Geschmack; $d_{20°}$ 0,978 und 0,986; $[\alpha]_D$ — 3,44° (bestimmt in 9,03 %iger alkoholischer Lösung); V. Z. 11,4. Die Analysen der Fraktion vom Sdp. 260 bis 265°, d 0,937, $[\alpha]_D$ — 22°, stimmten auf einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$. Die Fraktion vom Sdp. 265 bis 278° scheint ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ zu enthalten. Die Fraktion vom Sdp. 280 bis 290° ($[\alpha]_{\text{weiß}}$ + 26,88°) enthält einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$. Feste Benzoylverbindungen konnten aus keinem der beiden Alkohole gewonnen werden.

10. Öl von Madotheca laevigata.

Madotheca (Bellincinia) laevigata Schrad. lieferte im lufttrocknen Zustande 0,9 % eines verhältnismäßig dünnflüssigen, angenehm riechenden, orangegelben Öls[1]); $d_{16°}$ 0,856; $[\alpha]_D$ + 72,74°; V. Z. 5,56. Der pfefferminzartige Geschmack des Mooses rührt nicht von dem ätherischen Öle her. Die Fraktion vom Sdp. 150 bis 160° (17 mm), $d_{15°}$ 0,968, $[\alpha]_D$ + 132,23°, siedet bei Atmosphärendruck unter Zersetzung bei 280° und enthält einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$.

[1]) Müller, Anm. 4 auf S. 5.

11. Öl von Alicularia scalaris.

Das Öl[1]) von *Alicularia scalaris* Corda ist citronengelb und erinnert im Geruch an Waldduft; $d_{15°}$ 0,965; $[\alpha]_D$ — 33,49°[2]).

Familie: MARATTIACEAE.

12. Öl von Angiopteris evecta.

Der Farn *Angiopteris evecta* Hoffm. enthält ein ätherisches Öl[3]), das auf den Südsee-Inseln zu demselben Zwecke wie das von *Polypodium phymatodes* (siehe S. 8) angewandt wird.

Familie: POLYPODIACEAE.

13. Wurmfarnöl.

Herkunft. Die Wurzel des Wurmfarns, *Nephrodium filix mas* Stremp. (*Aspidium filix mas* L.), verdankt ihre wurmwidrigen Eigenschaften zum Teil kleinen Mengen eines ätherischen Öls, das zuerst im Jahre 1851 von Bock[4]) durch Destillation mit Wasserdampf dargestellt worden ist. Die Ölausbeute ist je nach der Jahreszeit verschieden. Ehrenberg[5]) erhielt aus frisch gesammelter, lufttrockner Wurzel im Juni 0,025 und in den Monaten September bis November 0,04 bis 0,045 % flüchtiges Öl, eine hellgelbe Flüssigkeit von intensivem Filixgeruch und aromatischem, hintennach brennendem Geschmack. Es ist leicht löslich in Äther und absolutem Alkohol. d 0,85 bis 0,86. Die Hauptmenge des Öls siedet zwischen 140 und

---

[1]) Müller, Anm. 4 auf S. 5.

[2]) Außer diesen sind von Lohmann (Anm. 3, S. 5) ätherische Öle aus folgenden Lebermoosen dargestellt worden: *Fimbriaria Blumeana, Pellia epiphylla, Metzgeria furcata, Fegatella conica, Marchantia polymorpha, Lunularia vulgaris, Targionia hypophylla, Aneura palmata, Madotheca platyphylla.* Die Ausbeuten schwankten zwischen 0,01 und 0,9 % der Trockensubstanz. Der Geruch der Öle erinnerte an die betreffenden Moose. In Anbetracht der geringen Mengen — es handelte sich oft nur um einen Tropfen — konnte nur sehr wenig von der chemischen Natur ermittelt werden. Durch Analysen stellte der Verfasser das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff zu 1,51 bis 1,61 fest und leitete hieraus die Zugehörigkeit der Öle zur Terpenreihe ab.

[3]) Maiden, Useful native plants of Australia. London u. Sydney 1889, S. 253.

[4]) Arch. der Pharm. **115** (1851), 262; Chem. Zentralbl. **1851**, 497.

[5]) Arch. der Pharm. **231** (1895), 345.

250°; oberhalb dieser Temperatur tritt Zersetzung ein, und es destillieren bis 350° dunkel gefärbte Produkte über. — Wurmfarnöl enthält außer freien Fettsäuren (hauptsächlich Buttersäure) Hexyl- und Octyl-Ester der Fettsäurereihe von der Buttersäure aufwärts bis etwa zur Pelargonsäure.

14. Öl von Polypodium phymatodes.

Polypodium phymatodes L. (*Pleopeltis phymatodes* F. Moore) enthält ein ätherisches Öl[1]), das von den Südsee-Insulanern zum Parfümieren von Kokosnußöl gebraucht wird.

Abteilung: **Embryophyta siphonogama.**

Familie: TAXACEAE.

15. Öl von Pherosphaera Fitzgeraldi.

Pherosphaera Fitzgeraldi F. v. M.[2]) kommt im Gebirge von Neusüdwales vor. Das im Februar aus den Blättern in einer Ausbeute von 0,108 % destillierte Öl hatte eine citronengelbe Farbe und besaß folgende Konstanten: $d_{15°}^{22°}$ 0,8705, $\alpha_D + 15,1°$, $n_{D28°}$ 1,4841, V. Z. 2,4, = 0,84 % Ester $CH_8COOC_{10}H_{17}$. Es gab keine klare Lösung mit 10 Vol. 90 %igen Alkohols. Beim Verdampfen hinterblieb ein Rückstand, der kristallinisch erstarrte. Als Hauptbestandteil wurden im gut durchfraktionierten Öl Terpene gefunden; nachgewiesen wurden: d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 108°) und Cadinen (Dichlorhydrat, Smp. 116°); wahrscheinlich sind auch Spuren von Limonen oder Dipenten zugegen. Ferner enthält das Öl einen aldehydartigen Körper, der nicht näher charakterisiert werden konnte.

16. Öl von Dacrydium Franklinii.

In Tasmanien heißt *Dacrydium Franklinii* Hook.[3]) „Huon pine". Der Baum kommt auch in Neu-Seeland, Nord-Kaledonien, dem Malayischen Archipel, auf Borneo und in Chile vor[4]).

---

[1]) Maiden, *loc. cit.* S. 282.

[2]) Baker u. Smith, A research on the pines of Australia. Sydney 1910, S. 410.

[3]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 397.

[4]) Perfum. Record 17 (1926), 508.

Aus den Blättern wurde 0,5 % ätherisches Öl gewonnen: $d_{15^\circ}^{17^\circ}$ 0,8667, $\alpha_D + 20{,}5^\circ$, n_{D25° 1,4815, löslich im gleichen Volumen absoluten Alkohols u. m. In dem sorgfältig fraktionierten Öl wurden l-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 110 bis 111°) und d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°) nachgewiesen. Als Hauptbestandteil enthält das Öl ein noch unbekanntes Terpen, das die Autoren „Dacryden" nennen. Das Dacryden siedet bei 165 bis 166° (korr.) (d_{22° 0,8524; $\alpha_D + 12{,}3^\circ$; n_{D22° 1,4749) und gibt ein Nitrosochlorid vom Smp. 120 bis 121°. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{10}H_{16}$: gef. C 88,14 %, H 11,65 %, berechnet C 88,24 %, H 11,76 %. Bei der Bromierung, die unter Bromwasserstoffentwicklung stattfand, bildete sich ein Körper, dessen Analyse auf ein Tribromprodukt deutete. Außerdem wurde noch die Anwesenheit von Methyleugenol, das durch die Oxydation zu Veratrumsäure (Smp. 178 bis 179°) als solches charakterisiert wurde, dargetan[1]).

Das trockne Holz gab 0,56 % Öl (d_{18° 1,035; $\alpha_D + 1{,}4^\circ$; n_{D23° 1,5373; V. Z. 3,1 und[2]) d_{15° 1,0443; $\alpha_D + 0^\circ 6'$; n_{D20° 1,53287; S. Z. 0,9; E. Z. 1,5), das größtenteils (zu etwa 97,5 %)[2]) aus Methyleugenol (Smp. des Tribromids 77 bis 78°; Smp. der Veratrumsäure 178 bis 179°) besteht. Eugenol ist nur in Spuren zugegen (Benzoyleugenol, Smp. 70°), und scheint manchmal in dem Öle ganz zu fehlen[1]). Die hochsiedenden Fraktionen gaben die Farbreaktionen des Cadinens.

Die Konstanten eines im Imperial Institute[3]) in London untersuchten Öls waren: d_{15° 1,040, $\alpha - 3{,}75^\circ$, n_D 1,533, S. Z. 0,8, E. Z. 0,9, E. Z. nach Actlg. 11,2, löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols. 90 % des Öls gingen bei 250 bis 253° (755 mm) über und bestanden im wesentlichen aus Methyleugenol.

Mehrere Holzöle sind von Schimmel & Co.[4]) untersucht worden. Die Muster waren farblos oder blaßgelb und von schwachem Geruch. Die Konstanten bewegten sich innerhalb nachstehender Grenzen: d_{15° 1,0406 bis 1,0470, bis $-1^\circ 16'$, n_{D20° 1,53037 bis 1,53446, löslich in 4,3 bis 4,8 Volumen

[1]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 397.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 135.

[3]) Bull. Imp. Inst. **22** (1924), 277.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 23.

und mehr 60 %igen Alkohols. Bei der Destillation aus dem Ladenburgkolben gingen unter einem Druck von 770 mm 60 % von 252 bis 255° und 30 % von 255 bis 260° über.

17. Öl von Dacrydium biforme.

Aus den Blättern der in Neu-Seeland heimischen Taxacee *Dacrydium biforme* Pilg. gewann B. H. Goudie[1]) durch Destillation 0,25 % eines grünen Öls mit folgenden Konstanten: d 0,8876, α — 11,96°, n 1,5. Die Elementaranalyse des Öls ergab: C 72,7 %, H 10,35 %, O 16,95 %. Durch fraktionierte Destillation bei 13 mm Druck erhielt der Autor die Fraktionen: 1. 130 bis 140° (α_D — 54,9°, neben einer sauerstoffhaltigen Verbindung, wahrscheinlich Cadinen enthaltend; Farbreaktion mit Eisessig und Schwefelsäure), 2. 140 bis 185°, 3. über 185°. Die letzte Fraktion enthielt einen kristallinischen Körper $C_{20}H_{32}$ (Smp. 91°; Bromid $C_{20}H_{32}Br_2$, Smp. 110°). Aus dem Verhalten dieses Körpers gegen Brom ging hervor, daß ein Diterpen mit einer olefinischen Bindung vorlag. Goudie nannte das Diterpen „Dacren".

In dem Öl sind etwa 40 % Sesquiterpen (wahrscheinlich Cadinen), eine sauerstoffhaltige Verbindung und etwa 13 % Diterpen enthalten.

18. Öl von Dacrydium cupressinum.

Aus den Blättern und kleinen Zweigen von *Dacrydium cupressinum* Soland., einer in Neu-Seeland verbreiteten Conifere, gewannen F. H. Mc Dowall und H. J. Finlay[2]) durch Wasserdampfdestillation 0,17 % eines ätherischen Öls. Als Hauptbestandteil enthielt es ein gesättigtes pentacyclisches Diterpen $C_{20}H_{32}$ (Smp. 55,5°; Sdp. 320°; $[\alpha]_D$ 53,7°, in Chloroform[3])). Dieses reagierte weder mit Brom noch mit Kaliumpermanganat. Bei der Destillation ging ein Teil des Diterpens in eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 92° über. Außerdem war ein Sesquiterpen (Sdp. 152 bis 157° [40 mm]; $[\alpha]_D$ + 17,81°, in Chloroform) in dem Öl vorhanden.

---

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. **42** (1923), T. 357.

[2]) Ebenda **44** (1925), T. 42.

[3]) Die Richtung des Drehungswinkels ist nicht angegeben.

19. Öl von Dacrydium elatum.

Ein von Eingeborenen Tonkins in der Gegend von Langson aus dem Holze der Conifere *Dacrydium elatum* Wall. mit 4 % Ausbeute destilliertes ätherisches Öl untersuchte A. Chiris[1]). Das braunrote Öl roch cedernartig und hatte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,955, $\alpha_{D16°}$ —32° 30′, löslich in 0,1 Vol. 95 %igen Alkohols, mit 0,8 bis 4,2 Vol. Trübung, S. Z. 1,54, E. Z. 1,05, E. Z. nach Formylierung in der Kälte 56,7, freie Alkohole (berechnet als $C_{15}H_{26}O$) 22,7 %, gebundene Alkohole 0,41 %. Das Öl wurde in folgende Fraktionen zerlegt: 110 bis 114° (10 mm) 70 %, 115 bis 120° (2 mm) 20 %, harziger Rückstand 10 %. Die erste Fraktion bestand aus fast reinem l-Cedren (Cedrenglykol, Smp. 167 bis 168°), die zweite Fraktion aus d-Cedrol (Smp. 86 bis 86,5°; Phenylurethan, Smp. 106 bis 107°).

20. Öl von Phyllocladus rhomboidalis.

Das Vorkommen der „Celery top pine" genannten Conifere *Phyllocladus rhomboidalis* Rich.[2]) ist auf Tasmanien beschränkt. Die Blätter, oder richtiger die Phyllocladien, lieferten 0,215 % ätherisches Öl: $d_{16°}$ 0,8892, α_D —12,3°, $n_{D16°}$ 1,4903, V. Z. 1,5. Es löst sich schlecht in wasserhaltigem Alkohol, gibt aber mit 1 Vol. absoluten Alkohols eine klare Mischung. Der Gehalt des Öls an Alkoholen, denen auch vielleicht der aromatische Geruch zuzuschreiben ist, beträgt 1 %. In den niedrig siedenden Fraktionen des Öls kommt l-α-Pinen vor (Nitrosochlorid, Smp. 108°; Nitrosopinen, Smp. 132°). Ferner enthält das Öl wahrscheinlich ein Sesquiterpen ($d_{24°}$ 0,9209; α_D + 3,4°; $n_{D23°}$ 1,5065). Der Destillationsrückstand besteht zum Teil aus einem kristallinischen, farblosen Körper von den Eigenschaften: Smp. 95°, $[\alpha]_D$ + 16,06°. Durch die Analyse wurde die Formel $C_{20}H_{32}$ ermittelt, die durch die Molekulargewichtsbestimmung bestätigt wurde.

Das Phyllocladen genannte Diterpen wird von Kaliumbichromat kaum angegriffen, wohl aber von Chromsäure in essigsaurer Lösung. Mit konzentrierter Salpetersäure liefert es eine unscharf bei 115 bis 120° schmelzende Nitroverbindung. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure. Mit neutraler Per-

[1]) Les Parfums de France **1925**, 353.

[2]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 416.

manganatlösung reagiert es nicht. Brom wird in Eisessig zuerst addiert, wirkt aber schon sehr bald substituierend ein, so daß Phyllocladen gesättigter Natur zu sein scheint.

Familie: *PINACEAE.*

Die Öle der Araucarieae.

21. Kaurikopalöl.

Der Kaurikopal von *Agathis australis* Salisb. *(Dammara australis* Lamb.) enthält ein ätherisches Öl, das durch Destillation mit Wasserdampf entweder direkt oder nach Entfernung der Harzsäuren durch Alkali[1]) gewonnen werden kann.

Bei längerem Aufbewahren an kühlem Ort hatten sich aus einem Kaurikopalöl lange, feine Kristallnadeln abgeschieden, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 168° zeigten. Die Elementaranalyse führte zur Formel $C_9H_{16}O_2$ [2]).

Durch trockne Destillation erhielt O. Wallach[3]) 22 % eines Öles, das aus Isopren, aus einem bei 90° siedenden, sauerstoffhaltigen Körper und zu etwa 25 % aus d-α-Pinen (Nitrosopinen, Smp. 129 bis 130°; Nitrolpiperidin, Smp. 119°) bestand. In den um 175° siedenden Anteilen war Dipenten (Tetrabromid, Smp. 125°) enthalten.

Ein von L. Schmölling[4]) ebenfalls durch trockene Destillation dargestelltes Öl war hellgelb, leicht beweglich und von angenehmem Geruch. $d_{15°}$ 0,8677, S. Z. 3,0, V. Z. 49, Jodzahl 288,9.

22. Manilakopalöl.

Der von *Agathis alba* Lam. stammende[5]) Manilakopal gibt sein ätherisches Öl bei der direkten Destillation mit Wasserdampf nur sehr schwer ab. Vollständiger gelingt es, wenn man nach A. Tschirch und M. Koch[6]) die Harzsäuren durch Alkali neutralisiert. Sie erhielten so aus weichem Manilakopal 6 %, aus hartem 5 % ätherisches Öl. Richmond[5]) erzielte aus

[1]) Tschirch u. Niederstadt, Arch. der Pharm. **239** (1901), 145.
[2]) Tschirch u. Koch, Arch. der Pharm. **240** (1902), 228, Anm.
[3]) Liebigs Annalen **271** (1892), 308.
[4]) Chem.-Ztg. **29** (1905), 955.
[5]) Philippine Journ. of Sc. **5** (1910), A. 185.
[6]) Arch. der Pharm. **240** (1902), 202.

Material von verschiedener Härte Ausbeuten, die von 1,3 bis 11,2 % schwankten. Er gewann ein angenehm riechendes, citronengelbes Öl von den Eigenschaften: $d_{4°}^{15°}$ 0,865, $\alpha_{D30°}$ —26,55°, $n_{D30°}$ 1,4648. Die Hauptmenge des Öls siedete bei 155 bis 165° und enthielt α-Pinen (Chlorhydrat, Smp. 124°).

Brooks[1]) untersuchte ein Manilakopalöl, das er durch trockne Destillation in einer Ausbeute von ca. 6 % gewonnen hatte. Von Einzelbestandteilen wurden nachgewiesen: d-Limonen (Smp. des Tetrabromids 104°), d-α-Pinen (Smp. des Nitrolbenzylamins 122 bis 123°), β-Pinen (Smp. der Nopinsäure 124 bis 125°) und Camphen (charakterisiert durch die Überführung in Isoborneol).

Bei der trocknen Destillation entwickelten sich Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Im Destillationswasser wurden gefunden: Ameisensäure, Essigsäure, Formaldehyd, Acetylformaldehyd (Brenztraubensäurealdehyd, Smp. des Osazons 135°), Furfurol, Methylalkohol und Aceton.

23. Öl von Agathis robusta.

Der an der Küste Queenslands vorkommende, „Queensland Kauri“ oder „Dundathu pine“ genannte Baum *Agathis (Dammara) robusta* C. Moore[2]) liefert einen Harzbalsam, aus dem 11,64 % ätherisches Öl gewonnen wurden von den Eigenschaften: $d_{15°}^{16°}$ 0,8629, α_D + 20,2°, $n_{D16°}$ 1,4766. Bei der Fraktionierung wurde fast nur d-α-Pinen erhalten (Nitrosochlorid, Smp. 108°; Nitrolbenzylamin, Smp. 123 bis 124°). Das Öl ist praktisch identisch mit amerikanischem Terpentinöl.

24. Öl von Agathis macrophylla.

Agathis macrophylla Lindl., eine auf den Salomon-Inseln vorkommende Conifere, liefert ein gelbes, durchsichtiges und terpentinartig riechendes Harz, das gereinigt bei 110° schmilzt. Das Harz ähnelt sehr dem von *Agathis alba* gewonnenen und aus den Philippinen und dem ostindischen Archipel stammenden Manila-Copal. Das in dem Harz von *Agathis macrophylla* zu 3,1 % enthaltene, hellgelbe, leichtflüssige ätherische Öl hatte einer Untersuchung im Imperial Institute[3]) in London zufolge den Brechungsindex $n_{D24°}$ 1,475.

[1]) Philippine Journ. of Sc. 5 (1910), A. 203. — Über die bei der trocknen Destillation des Manilakopals entstehenden Produkte vgl. auch Tschirch und Koch *loc. cit.*, und L. Schmölling, Chem. Ztg. **29** (1905), 955.

[2]) Baker u. Smith, A research on the pines of Australia, Sydney 1910, S. 376.

[3]) Bull. Imp. Inst. **22** (1924), 295.

25. Öl von Araucaria Cunninghamii.

Die „Hoop", „Colonial" oder „Moreton bay pine" genannte *Araucaria Cunninghamii* Ait.[1]) kommt an der Nordküste Australiens, in Neusüdwales und Queensland vor. Das im November in einer Ausbeute von 0,005 % destillierte Blätteröl zeigte folgende Konstanten: d_{21° 0,8974, n_{D21° 1,4977, V. Z. 4,4 = 1,54 % Ester ($CH_3COOC_{10}H_{17}$), nicht löslich in der zehnfachen Menge 90 %igen Alkohols. Anscheinend besteht es aus hochsiedenden Terpenen. Der Milchsaft lieferte bei der Destillation 3,8 % ätherisches Öl, das schwach nach Menthen roch: $d_{15^\circ}^{22^\circ}$ 0,8057, $\alpha_D + 31,2^\circ$, n_{D22° 1,457. Nach etwa zehnmonatigem Stehen hatte sich in der Flasche ein harziger Bodensatz gebildet, von dem das Öl abgehoben wurde. Dieses sott zwischen 154 und 155° (korr.): d_{19° 0,7929, $\alpha_D + 0^\circ$, n_{D19° 1,4437. Durch die Analyse wurde die Formel $C_{10}H_{20}$ festgestellt. Der Kohlenwasserstoff ist also ein Menthan. Wahrscheinlich hat das ursprüngliche Öl ein Menthen enthalten, aus dem sich beim Stehen das Menthan gebildet hat. Im Destillationswasser wurden noch Essigsäure und Buttersäure nachgewiesen.

26. Öl von Araucaria brasiliana.

Das bei der Verwundung aus älteren Stämmen von *Araucaria*[2]) *brasiliana* Lamb. ausfließende, wasserklare Gummiharz[3]), das in Brasilien unter dem Namen *„Resina de pinheiro"* bekannt ist, enthält etwa 6 % ätherisches Öl, über dessen Eigenschaften und Zusammensetzung nichts bekannt ist.

[1]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 318.

[2]) Über das Öl einer vermeintlichen *Araucaria*-Art siehe unter *Callitropsis araucarioides* S. 235.

[3]) Peckolt, Pharm. Rundsch. (New York) **11** (1893), 133.

Die Öle der Abieteae.

Terpentinöl, Kienöl, Holzterpentinöl, Sulfat-, Sulfitterpentinöl und Fichtennadelöle.

Als „Terpentinöl" im engeren Sinne bezeichnet man das aus dem Terpentin[1]) durch Destillation mit Wasser oder nicht überhitztem Dampf gewonnene Öl, das man auch zweckmäßig Balsamöl nennt, während man unter „Kienöl" das durch trockne Destillation des harzreichen Kiefernholzes oder der Kiefernwurzeln erhaltene ätherische Öl versteht, weshalb der manchmal auch für dieses Öl gebrauchte Name Terpentinöl streng genommen unrichtig ist. Eine Abart des Kienöls ist das in den Vereinigten Staaten aus den Holzstümpfen der durch Anzapfen zu Grunde gegangenen Kiefern durch Wasserdampfdestillation (häufig mit überhitztem Dampf) gewonnene Öl. Es soll im folgenden als „Holzterpentinöl" bezeichnet werden. Zu diesen Ölen sind in neuerer Zeit hinzugekommen und in größeren Mengen auf dem Markt erschienen das „Sulfat-" und das „Sulfitterpentinöl". Das bei der Gewinnung von Sulfatzellstoff abfallende, im rohen Zustand abscheulich nach Mercaptanen riechende Sulfatterpentinöl enthält in der Hauptsache α-Pinen neben β-Pinen, während das als Nebenprodukt bei der Sulfitzellstoffherstellung gewonnene Sulfitterpentinöl größtenteils aus Cymol besteht. Die durch Wasserdampfdestillation aus den Nadeln oder Zapfen verschiedener Nadelgewächse erhaltenen aromatischen Destillate werden unter dem Sammelnamen „Fichtennadelöle" zusammengefaßt.

Leider sind die richtigen Benennungen der auf verschiedene Weise aus Nadelholzgewächsen gewonnenen Öle im Handel und Gewerbe noch nicht allgemein durchgeführt, und man kann den zur Abstellung der vorhandenen Unklarheiten von mehreren

[1]) Es ist durchaus unzulässig, Terpentinöl als Terpentin zu bezeichnen, wie das häufig sogar in wissenschaftlichen Veröffentlichungen geschieht. Unter Terpentin versteht man den bei der Verwundung von Coniferen ausfließenden Harzsaft, der bei der Destillation mit Wasserdampf als flüchtigen Bestandteil Terpentinöl liefert, wobei Kolophonium im Rückstand hinterbleibt.

Seiten[1]) vorgeschlagenen Richtlinien für die Benennungen nur insoweit beistimmen, als sie von den oben aufgeführten Bezeichnungen nicht abweichen.

Die nachfolgende Begriffsbestimmung, die sich aber hauptsächlich auf die französischen Verhältnisse bezieht, trifft im allgemeinen das Richtige. Sie ist vom Kongreß der französischen chemischen Industrie (Congrès de Chimie Industrielle)[2]), der am 17. Juni 1925 in Bordeaux stattfand, zusammen mit der „Société des Experts Chimistes" aufgestellt worden und ist an Stelle der von dem Pariser Kongreß 1909 (Congrès international de la Répression des Fraudes) angenommenen[3]) zu setzen.

Terpentinöl ist das bei einer Temperatur von unter 180° aus frischen Harzbalsamen verschiedener *Pinus*-Arten[4]) gewonnene Destillationsprodukt. Das die Bezeichnung Terpentinöl tragende Erzeugnis muß folgenden Forderungen entsprechen: Terpentinöl ist ein Gemisch von Terpenen, das nur geringe Mengen von Sesquiterpenen und Oxydationsprodukten enthält. Es ist eine farblose, manchmal leicht grünliche oder gelbliche, leicht flüssige, charakteristisch riechende Flüssigkeit mit einer Dichte von nicht unter 0,860 (15°). Das Öl beginnt bei 152° (760 mm) oder darüber zu sieden und soll bei der Destillation wenigstens 90 % unter 170° siedende Anteile liefern. Es darf kleine Mengen, aber nicht mehr als 2,5 %, Kolophonium und Harzöl enthalten. Andre Verunreinigungen sind nicht gestattet. Das Öl soll neutral oder schwach sauer, die Säurezahl aber nicht höher als 1,5 sein. Das nochmals destillierte Öl soll in Gegenwart von Phenol in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Bromdämpfen keine Färbung geben (Halphensche Reaktion). Mit Kaliumferricyanid und Eisenchlorid soll das Öl nicht sofort eine Blaufärbung geben. Ein Öl, das infolge Verharzung bei der Destillation bei 170° (20 mm [?] Druck) einen Rückstand bis zu 5 % hinterläßt, gilt nicht als verfälscht.

Hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung haben die Destillate des Terpentins, des Holzes, der Blätter und der Zapfen der Abieteen als charakteristischen Bestandteil das Pinen ge-

---

[1]) Z. B. vom deutschen Schutzverein der Lack- und Farbenindustrie [Pharm. Ztg. **69** (1924), 559], an dessen Ausführungen sich weitere Erörterungen knüpften. Vgl. Stock, Der Farbenhändler **20** (1924), 397; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 83; Morgenstern, Der Farbenhändler, Nr. 36 vom 6. XI. **1924**; Stock, ebenda Nr. 38; Kölln, ebenda **20** (1924), 463; Trillich, Chem.-Ztg. **49** (1924), 441; Gammay, Farbenzeitung **29** (1924), 2042; Bittner, Chem.-Ztg. **50** (1926), 872.

[2]) Journ. de Pharm. et Chim. VIII. 1 (1925), 52.

[3]) Vgl. II. Aufl. dieses Buches Bd. 2, S. 11, Anm. 2.

[4]) In einigen Fällen gewinnt man Terpentinöl auch aus *Abies-*, *Picea-* und *Larix*-Arten.

meinsam. Die eigentlichen Terpentinöle bestehen fast ausschließlich und die Kienöle zu einem größeren Teil aus diesem Kohlenwasserstoff[1]), während bei den sogenannten Fichtennadelölen der Pinengehalt vielfach gegen Camphen, Limonen oder sauerstoffhaltige Körper, vornehmlich Bornylacetat, zurücktritt.

Eigentliche Terpentinöle.

Herkunft. Zur gewerbsmäßigen Herstellung von Terpentinöl werden fast ausschließlich Vertreter der Gattung *Pinus,* selten solche von *Abies, Picea* oder *Larix* herangezogen. Die hier in Betracht kommenden Pinaceen gedeihen hauptsächlich in der gemäßigten Zone in dichten Waldbeständen. Sie enthalten in schizogenen Sekretbehältern einen Terpentin genannten Harzbalsam. Durch künstlich dem Baume beigebrachte Verwundungen entsteht der sogenannte Harzfluß, eine pathologische Erscheinung, die den „Wundbalsam" in erheblichen Mengen liefert. Bei Verletzungen der Rinde und der äußersten Holzschicht fließt der Terpentin als klare oder trübe, dicke Flüssigkeit aus, die aus einer Lösung von Harz in ätherischem Öl besteht. An der Luft trocknet der Harzsaft zu einer körnig-kristallinischen, honigartigen oder auch trocknen, spröden Masse ein.

Eine beachtenswerte Hypothese über Beziehungen zwischen der Bildung der Terpene und der kristallisierten Säuren im Terpentin hat G. Dupont[2]) aufgestellt. Bekanntlich besteht Terpentinöl zu 90 bis 95% aus Terpenen der Formel $C_{10}H_{16}$, während die Harzsäuren des Terpentins Isomere der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ sind. Dupont nimmt nun an, daß die pflanzliche Zelle zunächst eine oder mehrere aldehydische Verbindungen der Formel $C_{10}H_{16}O$ bildet[3]). Diese Muttersubstanz wird durch eine Diastase in den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ übergeführt, während weitere Moleküle unter Aufnahme von Sauerstoff und Abspaltung von Wasser sich zu Harzsäuren der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ kondensieren: $3\,C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{16} + C_{20}H_{30}O_2 + H_2O$.

Für diese Annahme sprechen folgende Punkte: 1. Auf Grund der angeführten Gleichung würde Terpentin aus etwa einem Molekül Terpentinöl (= Terpene, 136 g) und einem Molekül Harzsäuren (302 g) bestehen. — Das Verhältnis 136:302 = 31% Öl und 69% Harzsäuren stimmt mit der Zusammen-

[1]) Die aus dem Terpentin von *Pinus serotina* und von *P. pinea* gewonnenen Öle enthalten Limonen, die von *P. sabiniana* und von *P. Jeffreyi* Heptan, das von *P. longifolia* neben Pinen auch Caren.

[2]) Compt. rend. 178 (1924), 1560.

[3]) Vgl. Köhler, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 85 (1912), 533.

setzung des unter Luftabschluß gewonnenen Terpentins überein. 2. Da französisches Terpentinöl (von *Pinus maritima* Poir.) aus etwa 70 % α-Pinen und 30 % β-Pinen (Nopinen) besteht, kann man annehmen, daß die Muttersubstanz ebenfalls aus zwei isomeren Verbindungen in demselben Verhältnis zusammengesetzt ist. Demzufolge müßten mindestens 4 isomere Harzsäuren, und zwar in dem Verhältnis 49 %, 21 %, 21 %, 9 % vorhanden sein. Voraussetzung ist, daß keine außergewöhnlichen Umsetzungen stattfinden. — Einer früheren Untersuchung zufolge[1]) hat Dupont im Galipot von *Pinus maritima* 11 % Dextropimarsäure, 21 % Lävopimarsäure und 68 % Sapinsäuren gefunden. 3. Pimarsäuren können nur in nopinenhaltigen Terpentinen vorkommen. In Übereinstimmung mit der Annahme Duponts hat man die Dextropimarsäure in den β-Pinen enthaltenden Terpentinen von *Pinus maritima, Pinus silvestris* und *Pinus palustris* (Longleaf pine) gefunden. In dem β-pinenarmen Harz von *Pinus laricio* hingegen war Dextropimarsäure auch nur in kleinen Mengen und in dem β-pinenfreien Terpentin der Aleppokiefer überhaupt nicht enthalten.

Bei der Destillation des Terpentins für sich oder mit Wasserdampf geht das Terpentinöl über, während im Rückstande Kolophonium bleibt, das durch Umschmelzen und Kolieren gereinigt wird.

Die Hauptproduktionsländer für die Erzeugnisse der Terpentinindustrie sind die Vereinigten Staaten von Nordamerika, Frankreich, Spanien, Portugal, Griechenland, Österreich, Indien und Mexiko. Für den Welthandel kommen zurzeit hauptsächlich das amerikanische und das französische Terpentinöl in Betracht; nicht unbedeutend sind die Mengen, die von Spanien und Griechenland auf den Markt gelangen. Das in den übrigen obengenannten Ländern erzeugte Terpentinöl wird wohl größtenteils im eigenen Lande verbraucht. Die zunehmende Verwendung des für viele Industrien und Gewerbe unersetzlichen Terpentinöls ließ befürchten, daß die bisher erschlossenen Produktionsgebiete auf die Dauer nicht ausreichen, die Nachfrage zu befriedigen. Man hat deshalb auch in andern Ländern mit großen Kiefernbeständen Versuche mit der Terpentingewinnung gemacht, z. B. in Algier[2]), Italien[3]), Britisch Columbia[4]), Honduras[5]), Texas[6]),

[1]) Bull. Soc. chim. IV. 29 (1921), 718.

[2]) Bull. de l'Office du Gouvern. de l'Algérie 14 (1908), 69 und 15 (1909), 50; Berichte von Schimmel & Co. Oktober 1908, 121 und April 1909, 85.

[3]) Annali di Chim. applic. 6 (1916), 135.

[4]) Chem. and met. Eng. 23 (1920), 238.

[5]) Oil Paint and Drug Reporter 89 (1916), Nr. 4, S. 25; Bericht von Schimmel & Co. 1916, 57.

[6]) Nachrichten f. Handel u. Industrie 1908, Nr. 102, S. 7; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 122.

San Domingo[1]), Sumatra[2]) und Japan[3]). Auf Sachalin[4]) beabsichtigen die Japaner, die dortigen Coniferenwälder für die Erzeugung von Terpentinöl nutzbar zu machen.

Nach Dupont und Barraud[5]) liefern Nordamerika 67 %, Frankreich mehr als 22 %, Spanien 5 % und Portugal 1,6 % des in der ganzen Welt erzeugten Terpentinöls.

Allgemeine Eigenschaften. Frisch destilliertes Terpentinöl ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem, je nach der Herkunft etwas verschiedenem Geruch. So erinnert das französische Öl an Wacholder und hat einen feineren und milderen Geruch als das mehr kolophoniumartig riechende amerikanische. Der scharfe Geruch des alten Terpentinöls sollte nach Schiff[6]) durch einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O_3$ verursacht werden, dessen Entstehung auf den Luftsauerstoff zurückzuführen ist. Blumann und Zeitschel[7]) stellten fest, daß es sich hierbei nicht um einen Aldehyd, sondern um ein Keton $C_{10}H_{14}O$ handelt, dem sie den Namen Verbenon (s. Bd. I, S. 559) gaben.

Terpentinöl ist schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht flüchtig. Beim Verdunsten verharzt ein Teil unter Sauerstoffaufnahme, und es bleibt eine zuerst klebrige, zähe Masse zurück, die beim weiteren Eintrocknen eine spröde, kolophoniumartige Beschaffenheit annimmt.

Das rohe Terpentinöl reagiert wegen seines Gehalts an freien Säuren (Harzsäuren, Ameisen- und Essigsäure) schwach sauer, weshalb es zu manchen Zwecken vor dem Gebrauche durch Rektifikation über Kalkmilch gereinigt werden muß. Bei ungenügendem Luftabschluß bilden sich aber bald wieder sauer reagierende Oxydationsprodukte.

[1]) Chem.-Ztg. **33** (1909), 659; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 112.

[2]) Oil Paint and Drug Reporter **106** (1924), Nr. 2, S. 32; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 80.

[3]) Suppl. of Commerce Reports **1924**, Nr. 217, S. 41; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 80.

[4]) Oil Paint and Drug Reporter **77** (1910), Nr. 6, S. 9; Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 102.

[5]) Bull. de l'Inst. du Pin **1927**, Nr. 32, S. 11.

[6]) Chem.-Ztg. **20** (1896), 361.

[7]) Berl. Berichte **46** (1913), 1178.

PHARMAKOLOGISCHES[1]). In physiologischer Hinsicht ist von Interesse, daß Terpentinöl beim Einnehmen oder selbst beim Einatmen der Dämpfe dem Harne einen eigentümlichen, veilchenartigen Geruch erteilt. Diese Eigenschaft besitzen alle Pinen enthaltenden Öle. Andre Terpene zeigen dieses Verhalten nicht. Längeres Einatmen von Terpentinöldämpfen erzeugt eine unangenehme, als „Malerkrankheit" bekannte Nierenaffektion.

Über eine Vergiftung durch Einatmen von Terpentinöldämpfen, bei welcher ein Arbeiter, der einen eisernen Kessel von innen mit einem Terpentinlack anzustreichen hatte, sein Leben verlor, berichtet A. Drescher[2]).

Als Antidot bei Karbolsäurevergiftungen ist Terpentinöl mit gutem Erfolge bei Pferden von Allen[3]) angewandt worden. Auch bei einem Menschen, der versehentlich Karbolsäure genommen hatte, war nach demselben Autor Terpentinöl von ausgezeichneter Gegenwirkung.

Bei Phosphorvergiftung wird als Gegenmittel „ozonisiertes" Terpentinöl gegeben. Dies entsteht, wenn man Terpentinöl längere Zeit der Einwirkung von Licht und Luft aussetzt; hierbei nimmt es Sauerstoff auf unter Bildung von Peroxyden, die den Sauerstoff leicht wieder abgeben (vgl. S. 34). Auf welche Weise das Terpentinöl bei Phosphorvergiftung wirkt, ist nicht bekannt. Auch ist noch nicht erwiesen, ob das sog. ozonisierte Öl besser wirkt als frisches[4]).

Nach Ansicht von Minovici[5]) und Colson[6]) besteht die Wirksamkeit des fraglichen Antidots auf der Bildung von terpenphosphoriger Säure. Sieburg[7]) wies nach, daß bei Einwirkung von gelbem Phosphor auf sauerstoffhaltiges Terpen-

[1]) Es sei hier auf die Abhandlung von Kunz-Krause hingewiesen: Beiträge zur Pharmakologie und Toxikologie des Terpentinöls und der Terpene. Festschrift für Tschirch, Leipzig 1926, S. 121.

[2]) Concordia 13 (1906), 141; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 78.

[3]) Am. Drug. and Pharm. Rec. 1904, 269; Apotheker-Ztg. 19 (1904), 447; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 89.

[4]) Vgl. hierüber R. Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen. II. Aufl. 1906. II. Bd. S. 293 ff.

[5]) Pharm. Zentralh. 45 (1904), 532.

[6]) Compt. rend. 146 (1908), 817.

[7]) Biochem. Zeitschr. 43 (1912), 280.

tinöl[1]) eine ungiftige Säure, die er terpenolunterphosphorige Säure nennt, entsteht. Sie wird bei gelinder Oxydation im Reagensglas wie im Tierkörper zu Terpenolphosphorsäure oxydiert. Die für den Arzt sehr wichtige Frage, ob sich die Bildung einer ungiftigen Substanz durch Einwirkung von Terpenen auf Phosphor bei Sauerstoffgegenwart bei der Phosphorvergiftung verwerten läßt, scheint noch nicht geklärt zu sein.

Auf die Verwendung des Terpentinöls in der Medizin, die früher bei der Krankenbehandlung eine große Rolle spielte, ist man in neuerer Zeit wieder mehr zurückgekommen. So ist Terpentinöl empfohlen worden bei der Wundbehandlung[2]), als blutstillendes Mittel[3]), bei Entzündungen und Eiterungen (subkutane oder intramuskuläre Einspritzungen)[4]), bei Kindbettfieber[5]), Bartflechte[6]), Hauteiterungen[7]), bei urologischen Krankheiten[8]), entzündlichen Adnexerkrankungen[9]), Fleckfieber[10]) und als Mittel gegen Läuse[11]).

In Finnland ist Terpentinöl eine sehr allgemein gebrauchte Volksarznei gegen katarrhalische und rheumatische Leiden. Auch zur Vertreibung von Eingeweidewürmern wird dort Terpentinöl (ein kleiner Eßlöffel voll) mit gutem Erfolg angewendet, doch sind so große Terpentinöldosen nicht zu empfehlen, da sie meist von schweren Nachwirkungen, wie starkem Rausch und Nierenreizungen, begleitet sind[12]).

Spezifisches Gewicht. Die Dichte des Terpentinöls bei 15° schwankt zwischen 0,860 und 0,877; sie liegt in der Regel zwischen 0,865 und 0,870. Dies bezieht sich aber nur auf normale, frisch destillierte Handelsöle oder wenigstens auf solche, die in geschlossenen, ganz gefüllten Gefäßen aufbewahrt worden sind, bei denen also keine unzulässige Oxydation durch den Einfluß der Luft stattgefunden hat, wobei gleichzeitig das spezifische Gewicht erhöht sein würde. Letzteres ist auch der Fall, wenn

---

[1]) Bei der Einwirkung von Phosphor auf oxydiertes Terpentinöl entstand im Laboratorium von Schimmel & Co. eine heftige Explosion. Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 95.

[2]) Lematte, J. Med. Chirurg. Pract.; Pharmaceutical Journ. **94** (1915), 801.

[3]) Turner, Lancet **1915**, 226.

[4]) Klingmüller, Therap. Monatsh. **32** (1918), 19. — Meyer, ebenda 468.

[5]) Wederhake, Therap. Monatsh. **31** (1917), 492.

[6]) Müller, Münch. med. Wochenschr. **1918**, 697.

[7]) Sellei, Therap. Monatsh. **32** (1918), 468.

[8]) Karo, Therap. Halbmonatsh. **33** (1919), 355.

[9]) Baum, Med. Klinik **1921**, Nr. 13.

[10]) Brenner, Therap. Halbmonatsh. **35** (1921), 642.

[11]) Journ. Trop. Med. and Hyg. **18** (1915), 254.

[12]) E. Sundvik, Pharm. Zentralh. **45** (1904), 859.

durch fehlerhafte oder sorglose Destillation der im Handelsöle nie ganz fehlende Gehalt an Harzöl und Kolophonium[1]) ungewöhnlich hoch geworden ist. Eine geringere als die oben angegebene Dichte würde auf eine Verfälschung, besonders auf Petroleumkohlenwasserstoffe hindeuten.

Die Dichte des Terpentinöls ändert sich nach Vèzes[2]) für 1° Temperaturunterschied (vgl. Bd. I, S. 702) um 0,0008. Wolff[3]) fand als mittleren Ausdehnungskoeffizienten für 1° 0,00100.

Drehungsvermögen. Das Drehungsvermögen, α_D, des Handelsterpentinöls schwankt innerhalb weiter Grenzen, und zwar von — 33 bis + 41°. Wenn auch diese Zahlen für die Beurteilung der Reinheit des Öls wertlos sind, so kann man doch die Herkunft des Öls an der Art und der Höhe der Drehung erkennen. Französische und spanische Terpentinöle drehen stark links, griechische und algerische stark rechts, während sich das amerikanische aus Ölen von verschiedenem Drehungsvermögen zusammensetzt, sodaß die auf den Markt kommende Ware bald links- und bald rechtsdrehend ist, allerdings meist weniger hoch drehend als die obengenannten Sorten. Die Grenzzahlen sind bei der Beschreibung der einzelnen Handelssorten aufgeführt.

Zu berücksichtigen ist, daß das Drehungsvermögen beim Altern des Öls abnimmt. Vgl. S. 33, Anm. 1.

Refraktion. Der Brechungsindex, n_D, des Terpentinöls beträgt bei 15° 1,471 bis 1,474. Die Korrektion für 1° Temperaturunterschied beträgt nach Coste[4]) 0,00037, nach Thompson[5]) 0,0004684 bis 0,0004706. Alte, veränderte Terpentinöle zeigen eine höhere Brechung als frisch destillierte.

Anormale Refraktion weist auf Verfälschungen hin, und zwar wird der Brechungsindex durch Kienöl erhöht, durch Petroleumkohlenwasserstoffe erniedrigt. Diese werden dadurch aufgefunden, daß man die Refraktion des in einzelne Fraktionen zerlegten Terpentinöls bestimmt. Vgl. S. 57.

---

[1]) Siehe S. 16 und 28.

[2]) Vèzes u. Mouline, Sur l'essai technique de l'essence de térébenthine des Landes. II. Série. Bordeaux 1902. S. 5.

[3]) Farbenztg. **17** (1912), 2692; Chem. Zentralbl. **1912**, II. 1363.

[4]) Analyst **33** (1908), 209 bis 230; Chem. Zentralbl. **1908**, II. 731.

[5]) Chem. Zentralbl. **1923**, IV. 152.

Löslichkeit. Terpentinöl ist in absolutem Alkohol in jedem Verhältnis, in verdünntem aber ziemlich schwer löslich. Durch diese Eigenschaft wird seine Erkennung als Verfälschungsmittel anderer ätherischer Öle in vielen Fällen leicht gemacht. Die Löslichkeit des Terpentinöls in Alkohol verändert sich mit der Zeit sehr stark. Während sich bei den meisten ätherischen Ölen die Löslichkeit mit zunehmendem Alter vermindert, ist es bei Terpentinöl umgekehrt[1]). Zur klaren Lösung von frisch destilliertem oder rektifiziertem Terpentinöl ist mehr Alkohol erforderlich als bei altem, mit der Luft in Berührung gewesenem Öl. Der Grund für diese Erscheinung ist in der Bildung sauerstoffhaltiger, leicht löslicher Verbindungen zu suchen.

Löslichkeit einiger Terpentinöle in Alkohol von verschiedener Stärke nach Ledermann und Godeffroy[2]).

Terpentinölsorte	$d_{15°}$	Stärke des Alkohols in Volumprozenten				
		70	80	85	90	95
		davon sind zur Lösung Teile erforderlich:				
1. Französisches, roh . .	0,861	66	18	14	7	2
2. Französisches, rekt. .	0,86	80	17	12	6,7—7	2—2,4
3. Amerikanisches, roh .	0,862	56	20	12	5	2
4. Amerikanisches, rekt.	0,862	60—64	17—19	12—14	5—6	2,2
5. Österreichisches, roh .	0,865	—	—	—	6	—
6. Österreichisches, rekt.	0,862	—	—	13	8	3
7. Polnisches (Kienöl) . .	0,866	—	—	—	5	—
8. Russisches (Kienöl) . .	0,860	49	16	11	5,6	2

Wegen dieser Veränderlichkeit ist auf die Löslichkeit, wenn es sich um die Prüfung auf Reinheit handelt, wenig Wert zu legen. Im allgemeinen wird ein gutes Terpentinöl sich in 5 bis 8 Teilen 90 %igen Alkohols klar auflösen.

[1]) Ein normales amerikanisches Terpentinöl, das sich ursprünglich erst in 6 Teilen 90 %igen Alkohols löste, gab nach siebenwöchigem Stehen schon mit 3 Teilen eine klare Lösung. Französisches Öl, das 4 Jahre in einer nicht ganz gefüllten Flasche gestanden hatte, löste sich sogar schon in 1 Teil 80 %igen Alkohols klar auf. Vgl. auch die Angaben auf S. 33, Anm. 1.

[2]) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 15 (1876), 381; Jahresber. f. d. Pharm. 1877, 394.

Über die gegenseitige Löslichkeit von Terpentinöl und wäßrigem Alkohol hat M. Vèzes[1]) zusammen mit M. Mouline und R. Brédon Untersuchungen angestellt. Er ermittelte die Löslichkeitsverhältnisse für eine große Anzahl von Gemischen aus Terpentinöl und wäßrigem Alkohol verschiedener Konzentration. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt und durch Kurven veranschaulicht. Während Terpentinöl und absoluter Alkohol in jedem Verhältnis mischbar sind und sich auch bei starker Temperaturerniedrigung nicht trennen, können Lösungen von Terpentinöl und wäßrigem Alkohol nicht beliebig abgekühlt werden, ohne daß sie sich entmischen. Die Entmischungstemperatur ist abhängig von der Alkoholstärke, dem Mengenverhältnis zwischen Alkohol und Terpentinöl und von dem Druck, unter dem die Mischung steht; letzterer ist bei den in Rede stehenden Versuchen stets der normale und daher unberücksichtigt geblieben.

Will man aus den Gemischen die Bestandteile durch Wasserzusatz trennen, so muß man so viel Wasser zusetzen, daß der Alkohol 18,4 volum%ig wird; die obere Schicht besteht dann aus reinem Öl, die untere, die Alkoholschicht, enthält nur Spuren Öl, so daß die Trennung als vollständig betrachtet werden kann.

Terpentinöl ist in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroläther, Anilin (vgl. auch S. 45), absolutem Eisessig[2]) (vgl. auch S. 44), sowie in fetten Ölen fast in jedem Verhältnis löslich. Die Löslichkeitsverhältnisse von Terpentinöl und Dimethylsulfat sind von M. Dubroca[3]), die von Terpentinöl und Anilin von Queysanne[4]) sowie von Louïse[5]) studiert worden.

Beim Mischen des Terpentinöls mit anderen ätherischen Ölen treten manchmal Trübungen ein (vgl. hierüber Bd. I, Anmerkung 3 auf Seite 713). Terpentinöl ist selbst ein treffliches Lösungsmittel für Fette, Harze und die meisten Kautschukarten.

Siedeverhalten. Der Siedebeginn des Terpentinöls liegt etwas unterhalb 155°, der weitaus größte Teil, nämlich 75—80%, siedet

[1]) Bull. Soc. chim. III. **31** (1904), 1043. — Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux (séances du 16 juin 1904, du 28 juin 1906, du 13 juin et du 24 octobre 1907); Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 76; April **1907**, 105; April **1908**, 101.

[2]) Die Mischung gleicher Volumina Eisessig und Terpentinöl bleibt (bei 14,5 bis 16,5°) klar, wenn der Eisessig mindestens 99,5%ig ist, ist trübe oder trennt sich in zwei Schichten, wenn der Eisessig 98,9%ig oder darunter ist. P. W. Squire u. C. M. Caines, Pharmaceutical Journ. **68** (1902), 512.

[3]) Journ. de Chim. phys. **5** (1907), 463; Ber. von Schimmel & Co. April **1908**, 101.

[4]) Sur la solubilité réciproque de l'essence de térébenthine et de l'aniline. Bordeaux 1909.

[5]) Compt. rend. **150** (1910), 526. Vgl. hierzu Vèzes, ebenda 698; P. E. Gallon, Sur la solubilité réciproque de l'essence de térébenthine dextrogyre et de l'aniline. Bordeaux 1911.

zwischen 155 und 162°. Oberhalb 162° steigt das Thermometer schnell, und schließlich bleibt im Kolben eine dickflüssige, kolophoniumartig riechende Harzmasse zurück. Man kann die Anforderungen an das Siedeverhalten reinen Terpentinöls nach der auf S. 16 angeführten „Begriffsbestimmung“ auch folgendermaßen formulieren: Terpentinöl beginnt zu sieden (760 mm) bei 152° oder etwas darüber. Bei der Destillation soll es wenigstens 90% unter 170° siedende Anteile liefern[1]. Über die bei den einzelnen Temperaturen übergehenden Mengen, sowie über die Drehung und das spez. Gewicht der Fraktionen des rektifizierten amerikanischen Terpentinöls hat Kremers[2] eingehende Mitteilungen gemacht.

Der Verlauf einer sorgfältig ausgeführten fraktionierten Destillation von amerikanischem und französischem Terpentinöl ist am besten aus zwei Tabellen zu ersehen, die von B. Ahlström und O. Aschan[3] veröffentlicht worden sind. Sie zeigen nicht nur die in Temperaturintervallen von je 1° übergehenden Mengen, sondern auch die Dichte und das spezifische Drehungsvermögen der einzelnen Fraktionen.

AMERIKANISCHES TERPENTINÖL:				FRANZÖSISCHES TERPENTINÖL:			
Fraktion	$d^{15°}_{4°}$	$[\alpha]_D$	Ungefähre Menge in Grammen	Fraktion	$d^{15°}_{4°}$	$[\alpha]_D$	Ungefähre Menge in Grammen
153—155°	0,8635	+ 14,61°	64	153—155°	0,8637	— 42,30°	1005
155—156°	0,8643	+ 13,72°	323	155—156°	0,8654	— 40,51°	983
156—157°	0,8652	+ 10,67°	243	156—157°	0,8649	— 39,49°	757
157—158°	0,8663	+ 7,07°	92	157—158°	0,8663	37,38°	284
158—159°	0,8655	+ 3,58°	225	158—159°	0,8674	— 35,14°	297
159—160°	0,8686	— 0,36°	275	159—160°	0,8692	— 31,94°	280
160—161°	0,8700	— 4,60°	217	160—161°	0,8702	— 29,89°	180
161—162°	0,8707	—	verloren gegangen	161—162°	0,8716	— 26,88°	123
162—163°	0,8715	— 10,58°	112	162—163°	0,8730	— 23,92°	58
163—164°	0,8722	— 13,38°	49	163—173°	0,8842	— 18,34°	197
164—175°	0,8745	— 13,17°	134				

[1] Coste [Analyst 33 (1908), 219 bis 230; Chem. Zentralbl. 1908, II. 731] fordert: Bei der Destillation von 100 ccm aus dem Ladenburgschen Fraktionskölbchen (Fassungsraum 180 ccm) unter Verwendung eines abgekürzten Anschützschen Thermometers sollen unter 155° nichts, zwischen 155 und 160° 70%, zwischen 155 und 180° 95% übergehen.

[2] Pharm. Review 15 (1897), 7.

[3] Berl. Berichte 39 (1906), 1443, 1444.

F. Sudro[1]) führte die fraktionierte Destillation von amerikanischem Terpentinöl in größerem Maßstabe durch. Er unterwarf zunächst 5 Gallonen Terpentinöl der Dampfdestillation und zerlegte dabei das Öl in 16 Fraktionen von je 1 l. Die spezifischen Gewichte der gewonnenen Fraktionen nahmen allmählich zu (von 0,862 bis 0,870), ebenso die Brechungsindices (von 1,4660 bis 1,4708), die Drehungswinkel nahmen ab (von +15,25° bis +7,4°). Anormal verhielten sich die Brechungsindices der 7., 8. und 9. Fraktion. Hierauf wurde jede dieser 16 Fraktionen über freier Flamme nochmals destilliert und in die Fraktionen bis 155°, 155 bis 156°, 156 bis 157°, 157 bis 158°, 158 bis 160° und über 160° zerlegt. Von jeder Fraktion wurden die Konstanten bestimmt. — In der Gesamtmenge des Terpentinöls waren die einzelnen Fraktionen in folgendem Verhältnis enthalten: bis 155° 1,93 %, 155 bis 156° 8,94 %, 156 bis 157° 23,15 %, 157 bis 158° 25,99 %, 158 bis 160° 25,49 %, über 160° 14,53 %.

Bei alten, verharzten Terpentinölen liegt, wegen der in ihnen enthaltenen sauerstoffhaltigen Körper und polymeren Produkte, die Siedetemperatur beträchtlich höher. Ebenso unterscheiden sich die Kienöle dadurch, daß infolge ihres Gehalts an Dipenten, Sylvestren (Caren) und andern Bestandteilen ein größerer Bruchteil oberhalb 162° siedet.

Abdampfrückstand. Terpentinöl ist beim Verdampfen fast vollständig flüchtig, doch ist hierbei zu berücksichtigen, daß sowohl bei zu hoher Temperatur durch Zersetzung und Polymerisation ein anormaler Rückstand gefunden wird, als auch bei langsamer Verflüchtigung unter Anwendung zu geringer Wärme durch Oxydation ein nicht verdampfbarer Rest bleibt, der im ursprünglichen Öl nicht vorhanden war.

Bestimmt man den Abdampfrückstand des Terpentinöls in der üblichen Weise durch Erwärmen auf dem Wasserbade, so findet man zu hohe Werte, da sich das Öl gerade bei Wasserbadtemperatur am schnellsten oxydiert und nicht unbeträchtlich verharzt. Aus diesem Grunde bestimmt H. Herzfeld[2]) den Abdampfrückstand in der Nähe der Siedetemperatur des Öls, indem er eine Platinschale bis zum Rande in ein Sandbad einbettet, auf 155° erhitzt und bei dieser Temperatur langsam 5 ccm Öl zugibt. Nach dem Aufhören der Dampfentwicklung wird noch 1/4 Stunde weiter erhitzt. Die Resultate verschiedener Bestimmungen weichen nur wenig voneinander ab; sehr erheb-

---

[1]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **12** (1923), 219.

[2]) Chem. Revue Fett- u. Harzind. **1909**, 174; Pharm. Zentralh. **51** (1910), 72.

lich sind aber die Abweichungen der nach diesem Verfahren und der nach der Wasserbadmethode erhaltenen Zahlen.

Kollo[1]) änderte die Ausführungsform dieser Methode insofern ab, als er zur Vermeidung der Entzündung der sich plötzlich bildenden Terpentinöldämpfe die Platin- (oder Nickel-)schale in einen Blechring von etwa fingerdicker Breite steckt. Der Ring bewirkt eine stärkere Verdampfung an der Berührungsstelle; jeder Tropfen verdampft sofort, und man kommt rascher und sicherer zum Ziel. Die Schale soll aus dem Ring nur mit einem ganz schmalen Saum herausragen; sie wird bis zu dem Ring in das Sandbad eingebettet, auf 155° erhitzt und das Öl aus einem zweimal rechtwinklig umgebogenen, zur Spitze ausgezogenen Scheidetrichter ganz langsam zugegeben (100 Tropfen in der Minute).

H. Wolff[2]), der bei der bloßen Einbettung in Sand häufig ein Überkriechen der letzten Ölanteile beobachtet hat, vermeidet diesen Übelstand dadurch, daß er einen Blechzylinder von etwa 5 cm Höhe und einem den oberen Schalendurchmesser um 1 cm überragenden Durchmesser über die Schale stülpt und etwa ½ cm in den Sand einbettet.

Der so ermittelte Abdampfrückstand beträgt nicht mehr als 1%. Bei alten, sowie mit hochsiedenden Petroleumfraktionen verfälschten Ölen ist er höher. Über die weitere Untersuchung eines derartigen Öls siehe S. 43.

Entflammungspunkt. Als Entflammungspunkt des Terpentinöls wird 32[3]) bis 35°[4]) bis 37,7°[5]) angegeben. Es ist zu berücksichtigen, daß der Entflammungspunkt je nach dem bei der Bestimmung verwendeten Apparat verschieden hoch ausfällt, und daß Angaben, bei denen der benutzte Apparat nicht bezeichnet ist, ziemlich wertlos sind. Offenbar beziehen sich die obigen Zahlen auf Bestimmungen in einem geschlossenen Apparat (Abels Petroleumprüfer, Apparat von Pensky-

[1]) Pharm. Zentralh. **51** (1910), 154.

[2]) Farbenzeitung **16** (1911), 2746; Chem. Zentralbl. **1911**, II. 1181.

[3]) Long, Chem. Zentralbl. **1892**, II. 174. — Journ. analyt. and appl. Chemistry VI, No. 1; Journ. Parfum. et Savonn. **24** (1911), 113.

[4]) Vèzes, Sur la définition de l'essence de térébenthine commercialement pure. Bordeaux 1910, S. 2.

[5]) L. M. Nash, Analyst **36** (1911), 577; Chem. Zentralbl. **1912**, I. 448.

Martens). Der Flammpunkt des Terpentinöls, bestimmt in einem offenen Apparat, wie er beispielsweise für die Untersuchung von Schmierölen verwendet wird (vgl. Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., Berlin. Bd. III, S. 482) liegt bei etwa 41 bis 42°. Der Entflammungspunkt von französischem Terpentinöl wird bei der Bestimmung im Apparat von Luchaire bei etwa 39° gefunden[1]). Schlüsse aus dem Entflammungspunkt auf Reinheit des angewandten Terpentinöls sind vorläufig noch nicht zulässig, da ein größeres Beobachtungsmaterial fehlt. Jedenfalls wird aber der normale Entflammungspunkt durch Zusätze von Petroleum oder leichten Kohlenwasserstoffen erniedrigt.

Säuregehalt. Jedes aus Terpentin destillierte rohe Öl enthält normalerweise kleine Mengen Ameisensäure, Essigsäure und Harzöl. Letzteres rührt von der beginnenden pyrogenen Zersetzung her, die gegen Ende der Destillation stattfindet, wenn das zurückbleibende Kolophonium bis zu einem gewissen Punkte erhitzt wird. In dem übergegangenen Harzöl ist dann stets etwas Kolophonium[2]) enthalten. Diese Beimischungen (Harzöl + Kolophonium) werden von Vèzes[3]) als normale Verunreinigungen („adultérants normaux") bezeichnet. Ihre Gesamtmenge soll bei marktgängiger Ware nicht mehr als 2,5 % betragen, und die Säurezahl darf nicht höher sein als 1,5[4]). Da Kolophonium im Durchschnitt eine Säurezahl von 170[5]) besitzt, so entspricht die Säurezahl 1,5 einem Gehalt von 0,0088 g Kolophonium in 1 g Terpentinöl oder 8,8 g in 1 kg = 0,88 %.

Der höhere Säuregehalt, den man bei altem, verharztem Terpentinöl beobachtet, rührt von Ameisensäure her, die sich bei der Oxydation bildet.

Zusammensetzung. Durch die in Bd. I auf S. 103 erwähnte erste Elementaranalyse war nachgewiesen worden, daß Terpentinöl

---

[1]) G. Dupont, Les essences de térébenthine. Paris 1926, S. 85.

[2]) Vgl. auch Vèzes u. Eustache, Sur un mode simple de dosage de la colophane dans l'essence de térébenthine et dans l'huile de résine. Bordeaux 1901.

[3]) Vèzes, Sur la définition de l'essence de térébenthine commercialement pure. Bordeaux 1910. S. 8. Siehe auch S. 16.

[4]) Ebenda, S. 9.

[5]) Ebenda, S. 10.

aus Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{10}H_{16}$ besteht. Spätere Untersuchungen bestätigten diesen Befund; es ergab sich dabei, daß die Terpentinöle insofern ein verschiedenes physikalisches Verhalten zeigen, als ein Teil von ihnen den polarisierten Lichtstrahl nach links, ein anderer Teil nach rechts ablenkt. Berthelot[1]) bezeichnete den linksdrehenden Kohlenwasserstoff als Terebenten und den rechtsdrehenden als Australen. Wallach[2]) führte für die beiden Modifikationen den Namen α-Pinen ein und unterschied sie nach ihrem Drehungsvermögen als l-α- und d-α-Pinen.

Unter den Bestandteilen überwiegt das α-Pinen im Terpentinöl im allgemeinen so sehr, daß man dieses Öl als ein mit anderen Terpenen verunreinigtes α-Pinen bezeichnen kann. Das zweite, im Terpentinöl sicher nachgewiesene Terpen ist β-Pinen. Bei der Oxydation von französischem Terpentinöl mit Permanganat erhielt A. Baeyer[3]), neben der von α-Pinen herrührenden Pinonsäure, geringe Mengen (etwa 1 %) einer bei 125° schmelzenden, isomeren Säure, die er Nopinsäure nannte. Ihre Entstehung führte er auf einen Kohlenwasserstoff, das Nopinen[4]), zurück, das von Wallach zum Unterschiede von α-Pinen als β-Pinen bezeichnet wurde. Erst nachdem diesem Forscher die Synthese dieses Terpens geglückt war[5]), und nachdem es von E. Gildemeister und H. Köhler[6]) in ziemlich reinem Zustande aus Ysopöl isoliert worden war, wußte man, daß β-Pinen in den von 163 bis 166° siedenden Fraktionen[7]) des Terpentinöls zu finden ist. Über seine Eigenschaften vgl. Bd. I, S. 353.

Nach den bisherigen Erfahrungen scheint das amerikanische Terpentinöl reicher an β-Pinen zu sein als das französische. Zu bemerken ist, daß beide Terpentinöle dasselbe l-β-Pinen enthalten.

Um β-Pinen im Terpentinöl nachzuweisen, oxydiert man es zu Nopinsäure, wie es in Band I, S. 354 beschrieben ist. Schimmel & Co.[8]) benutzten

[1]) Compt. rend. **55** (1862), 496 u. 544. — Liebigs Annalen Suppl. II (1862/63), 226.

[2]) Liebigs Annalen **227** (1885), 300; **356** (1907), 227.

[3]) Berl. Berichte **29** (1896), 25.

[4]) Semmlers Pseudopinen. Berl. Berichte **33** (1900), 1458.

[5]) Liebigs Annalen **363** (1908), 1 bis 19.

[6]) Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 414.

[7]) Vgl. auch Ahlström u. Aschan, Berl. Berichte **39** (1906), 1445.

[8]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 100.

dazu die bei der Rektifikation des Terpentinöls zuletzt übergehenden Anteile. Aus einer Fraktion vom Sdp. 161,5 bis 162,5° bei 753 mm Druck ($d_{15°}$ 0,8690; α_D — 0°14′; $n_{D20°}$ 1,47322) wurden bei der Oxydation mit Permanganat bei Gegenwart von freiem Natriumhydroxyd aus 30 g durch Einengen der Oxydationslaugen 4,5 g (= 15 %) nopinsaures Natrium erhalten. 30 g einer Fraktion vom Sdp. 164 bis 166° ($d_{15°}$ 0,8714; α_D — 8°23′; $n_{D20°}$ 1,47558) gaben bei gleicher Ausführung der Oxydation 7,5 g (= 25 %) nopinsaures Natrium. Mit Wasserdampf wurden 12 g Öl mit folgenden Konstanten zurückerhalten: $d_{15°}$ 0,8724, α_D —10°59′, $n_{D20°}$ 1,47714. Hieraus konnten durch Wiederholung der Oxydation noch reichliche Mengen des schwer löslichen Natriumsalzes erhalten werden. Die Fraktion vom Sdp. 164 bis 166° dürfte demnach zum größten Teil aus β-Pinen bestehen, wenn auch das spezifische Gewicht etwas zu hoch ist.

Das Verhältnis, in dem α-Pinen und β-Pinen im französischen Terpentinöl vorkommen, glaubt M. Vèzes[1]) durch die polarimetrische Methode von Darmois[2]) bestimmen zu können. Das Verfahren beruht darauf, daß man das Rotationsvermögen 5 gleichgroßer Fraktionen der Probe für 3 verschiedene Farben feststellt. Mit Hilfe des ebenfalls bekannten Rotationsvermögens von α- und β-Pinen ist durch Berechnung das gesuchte Mengenverhältnis dieser Terpene zu ermitteln. Vèzes stellte auf diese Weise fest, daß ein französisches Terpentinöl (Sdp. 154 bis 162°) 80,9 % α-Pinen enthielt. Hervorgehoben sei, daß der Autor selbst die Methode als noch nicht genügend ausprobiert und die gefundenen Werte als nur annähernd richtig bezeichnet.

Auf die Möglichkeit der Trennung von α- und β-Pinen durch ihre verschiedene Löslichkeit in verdünntem Alkohol ist in Bd. I, S. 355 hingewiesen.

Da das α-Pinen zu den labilsten Terpenen gehört, so ist es nicht wunderbar, daß gewisse Umwandlungsprodukte des Pinens schon bei der Darstellung in das Terpentinöl gelangen. Wie oben erwähnt wurde, enthält das Öl kleine Mengen freier Säuren, wie Ameisen-, Essigsäure und Harzsäuren. Diese wirken bei höheren Temperaturen verändernd auf das Pinen ein, so daß sowohl Dipenten wie polymere Terpene entstehen, die als stete Begleiter des Pinens im Terpentinöl angetroffen werden.

Gewisse Beobachtungen und Anzeichen deuten darauf hin, daß Camphen und möglicherweise auch Fenchen zu den normalen Bestandteilen des Terpentinöls gehören. Die Siedepunkte dieser beiden Terpene, die zwischen denen der beiden Pinene liegen, lassen eine Trennung und den einwandfreien direkten Nachweis nicht zu. Immerhin kann, wie im Nachstehenden gezeigt wird, der indirekte Beweis für die Anwesenheit des Camphens als erbracht angesehen werden.

[1]) Compt. rend. **172** (1921), 977.

[2]) Thèse, Paris 1911, S. 59.

Armstrong und Tilden[1]) fanden Camphen in dem sogenannten Tereben, dem Einwirkungsprodukt von konzentrierter Schwefelsäure auf Terpentinöl. Sie nahmen an, daß das Camphen hierbei aus dem Pinen in analoger Weise, wie aus dem Pinenchlorhydrat entstehe, eine Möglichkeit, die nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen ist. Power und Kleber[2]) halten es aber für wahrscheinlich, daß das Camphen schon ursprünglich im Terpentinöl enthalten ist und erst nach der Zerstörung und Entfernung des Pinens bemerkbar wird.

Bouchardat und Lafont[3]) erhitzten französisches Terpentinöl während 50 Stunden mit Benzoesäureanhydrid und isolierten aus dem Reaktionsprodukt Camphen sowie Ester des Isoborneols und des Fenchylalkohols.

Dieselben Forscher[4]) erhielten bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf französisches Terpentinöl und darauf folgender Behandlung mit alkoholischem Kali zwei Kalisalze der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}OSO_2OK$, die beim Erwärmen mit Säuren sich in Links-Borneol und Kaliumhydrosulfat und Links-Fenchylalkohol und Kaliumhydrosulfat zersetzten. Die Bildung dieser beiden Salze weist zwar auf Camphen und Fenchen hin, doch braucht die Entstehung von Fenchylalkohol nicht notwendig durch ursprünglich vorhandenes Fenchen veranlaßt zu sein, vielmehr ist es wahrscheinlich, daß der Fenchylalkohol auf das β-Pinen zurückzuführen ist, das, wie Wallach[5]) gezeigt hat, außerordentlich leicht in Fenchen übergehen kann. Derselben Ansicht sind auch Barbier und Grignard[6]), die bei der Einwirkung von Eisessig und Benzolsulfosäure neben Terpineol (Umwandlungsprodukt des α-Pinens) Fenchylalkohol isolierten.

Während demnach das Vorkommen von Fenchen im Terpentinöl zweifelhaft bleibt, kann man das Vorhandensein von Camphen mit ziemlicher Sicherheit annehmen. Seine Gegenwart, und zwar der linksdrehenden Modifikation, wurde von Schimmel & Co.[7])

[1]) Berl. Berichte **12** (1879), 1753.
[2]) Pharm. Rundsch. (New York) **12** (1894), 16.
[3]) Compt. rend. **113** (1891), 551.
[4]) Ebenda **125** (1897), 111.
[5]) Liebigs Annalen **363** (1908), 1 bis 19.
[6]) Bull. Soc. chim. IV. **5** (1909), 512, 519.
[7]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1897**, 68.

auf folgende Weise dargetan. Durch Behandeln der von 160 bis 161° siedenden Anteile eines amerikanischen Terpentinöls (spez. Gewicht 0,869; α_D + 1° 16′) mit Eisessig und Schwefelsäure nach dem Bertramschen Verfahren[1]) wurde Isobornylacetat erhalten, das beim Verseifen Isoborneol lieferte (Phenylurethan, Smp. 138°). Da, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, weder reines, aus der Nitrosochloridverbindung abgeschiedenes α-Pinen, noch β-Pinen nach diesem Verfahren Isoborneol liefern, ist die Bildung dieses Körpers auf Camphen zurückzuführen.

Das von Tilden[2]) vermutete Vorkommen von Cymol im Terpentinöl hat bisher noch nicht bewiesen werden können, ebensowenig die Gegenwart von Limonen (wenigstens nicht in den gewöhnlichen Handelssorten) in den bei der fraktionierten Destillation zuletzt übergehenden Anteilen[3]).

Ob das von Frankforter und Frary[4]) im Öle der „Western Fir“[5]) gefundene Terpen Firpen als Bestandteil des normalen Terpentinöls anzusehen ist, ist zweifelhaft. Nach der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung entspricht das Firpen der Formel $C_{10}H_{16}$. Im Geruch und in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften weicht es vom Pinen ab; seine Konstanten sind folgende: Sdp. 152 bis 153,5°, $d_{20°}$ 0,8598, $[\alpha]_D$ 47,2°, $n_{D20°}$ 1,47299. Das Firpenhydrochlorid schmilzt bei 130 bis 131°, hat also denselben Schmelzpunkt wie das Pinenhydrochlorid. Es ist aber flüchtiger und leichter löslich als dieses und hat einen etwas anderen Geruch. Der Hauptunterschied liegt jedoch in dem gänzlich verschiedenen Verhalten gegen Chlor. Während das Pinenhydrochlorid keine Neigung zur Bildung eines Dichlorhydrochlorids zeigt, liefert Firpenchlorhydrat leicht ein solches. Das

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 1.

[2]) Berl. Ber. **12** (1879), 1131.

[3]) Ahlström u. Aschan, Berl. Berichte **39** (1906), 1446. — Anmerkung während der Korrektur. Neuerdings haben G. Dupont u. M. Barraud im Nachlauf des französischen Terpentinöls d-Limonen nachgewiesen. Bull. de l'Institut du Pin **1928**, 77.

[4]) Journ. Americ. chem. Soc. **28** (1906), 1461.

[5]) „Western Fir“ ist nach Schorger [Perfum. Record **8** (1917), 194] mit „Douglas Fir“, *Pseudotsuga mucronata,* identisch. Botanische Synonyma siehe S. 204.

Hydrobromid des Firpens schmilzt bei 102°, das Pinenhydrobromid bei 90°.

Pinen und Firpen verhalten sich gegen Nitrosylchlorid ebenfalls verschieden. Ersteres gibt bekanntlich ohne Schwierigkeit ein schön kristallisierendes Nitrosochlorid. Aus Firpen konnte dagegen mit Nitrosylchlorid kein kristallisierendes Nitrosochlorid erhalten werden.

Über das Vorkommen von Verbenon und Verbenol im alten Terpentinöl siehe S. 35.

Einfluß von Luft und Licht auf Terpentinöl. Es ist eine bekannte Erscheinung, daß sich Terpentinöl beim Stehen in offenen Gefäßen, besonders bei Gegenwart von Wasser, schnell verändert. Das Öl wird dickflüssig, das spezifische Gewicht, der Brechungsindex und der Siedepunkt erhöhen sich, das Drehungsvermögen vermindert sich, die Löslichkeit in 90 %igem Alkohol nimmt zu, das anfangs neutrale Öl reagiert sauer, verharzt und wird, wie der technische Ausdruck lautet, „ranzig“ [1]). Man bezeichnete früher ein solches Öl, weil es stark oxydierend wirkte, als ozonisiert.

Alle diese Veränderungen sind auf eine langsame Oxydation durch den Sauerstoff der Luft zurückzuführen. Schönbein [2]) hatte angenommen, daß sich das Öl bei diesem Vorgange mit Ozon belade, indem der Luftsauerstoff durch das Terpentinöl in die aktive Modifikation, das Ozon, übergeführt werde. Später

[1]) Ein normales amerikanisches Terpentinöl von 0,867 spez. Gewicht zeigte nach 7wöchigem Stehen in einer geschlossenen, aber teilweise mit Luft gefüllten Flasche ein spez. Gewicht von 0,897 und gab schon mit 3,5 Vol. 90 %igen Alkohols eine klare Lösung, während das ursprüngliche Öl dafür 6 Vol. erforderte.

Eine andere Probe amerikanischen Öls hatte nach längerem Stehen das spez. Gew. 0,913 und löste sich schon in 3 Vol. 90 %igen Alkohols klar auf.

Ein französisches Öl zeigte nach vierjähriger Aufbewahrung in einer nicht ganz gefüllten, aber dicht verkorkten Flasche folgende Veränderung:

	Ursprüngliches normales Öl	Dasselbe nach 4 Jahren
d	0,871	1,009
α_D	—29° 55′	—19° 18′

Während das ursprüngliche normale Öl zur klaren Mischung mit 80 %igem Alkohol bis zu 20 Vol. bedurfte, löste sich das oxydierte Öl schon in 1 Vol. 80 %igem und in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol. Siehe S. 23, Anm. 1.

[2]) Liebigs Annalen **102** (1857), 133.

wurde von Kingzett[1]), Bardsky[2]) und Papasogli[3]) nachgewiesen, daß in solchem Terpentinöl kein Ozon[4]), wohl aber Wasserstoffsuperoxyd enthalten ist.

Die Aufklärung dieser Vorgänge haben die Arbeiten von C. Engler[5]) gebracht. Dieser wies nach, daß bei Einwirkung von Luftsauerstoff oder reinem Sauerstoff auf Terpentinöl ein superoxydartiges Oxydationsprodukt, $C_{10}H_{16}O_4$, entsteht, das die eine Hälfte seines Sauerstoffs abgeben kann, während die andre Hälfte am Terpentinöl bleibt. Er konnte die schon früher von Berthelot[6]) gefundene Tatsache bestätigen, daß von 1 Mol. Terpentinöl 4 Atome Sauerstoff absorbiert werden, von denen sich 2 wieder leicht abspalten. Es ist aber bisher nicht gelungen, die Verbindungen $C_{10}H_{16}O_4$ oder $C_{10}H_{16}O_2$ zu isolieren.

Bei der Aktivierung von absolut trocknem Terpentinöl entsteht weder Wasserstoffsuperoxyd noch Ozon. Terpentinöl aktiviert den Sauerstoff am schnellsten bei 100°, über 100° hinaus wird kein aktiver Sauerstoff mehr gebildet, sondern er wird zur Zerstörung,

[1]) Journ. chem. Soc. 27 (1874), 511. — Pharmaceutical Journ. III. 5 (1874), 84; 6 (1875), 225; 7 (1876), 261; 9 (1879), 772 u. 811; 20 (1890), 868. Chem. News 69 (1894), 143; vgl. auch Robbins, Pharmaceutical Journ. III. 9 (1879), 748, 792, 872.

[2]) Bardsky (Chem. Zentralbl. 1882, 803) fand in dem mit oxydiertem Terpentinöl durchgeschüttelten Wasser Wasserstoffsuperoxyd und, wie er glaubt, auch salpetrige Säure.

[3]) Nach Papasogli (Chem. Zentralbl. 1888, 1548) enthält Wasser, das längere Zeit mit Terpentinöl in Berührung gewesen ist, Wasserstoffsuperoxyd, Camphersäure (Smp. 176°), Ameisensäure, Essigsäure und eine mit Campholsäure isomere Säure $C_{10}H_{18}O_2$. In dem oxydierten Terpentinöl selbst soll Oxysylvinsäure enthalten sein.

[4]) Obwohl die Richtigkeit dieser Untersuchungen nirgends angezweifelt ist, und also das Vorkommen von Wasserstoffsuperoxyd im oxydierten Terpentinöl als sichergestellt gelten kann, findet sich in vielen Lehrbüchern immer noch die Angabe, daß im alten Terpentinöl, sowie in ätherischen Ölen überhaupt, Ozon enthalten sei. Da aber Wasserstoffsuperoxyd und Ozon sich gegenseitig nach der Gleichung

$$O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2O_2$$

zerstören (Schöne, Liebigs Annalen 196 [1879], 239), so ist die Gegenwart von Ozon ausgeschlossen. — Vgl. auch C. Harries, Chem.-Ztg. 31 (1907), 804.

[5]) C. Engler u. J. Weißberg, Über Aktivierung des Sauerstoffs. Der aktive Sauerstoff des Terpentinöls. Berl. Berichte 31 (1898), 3046. C. Engler, Die Autoxydation des Terpentinöls. Ebenda 33 (1900), 1090.

[6]) Annal. de Chim. et Phys. III. 58 (1860), 435; Jahresber. d. Chem. 12 (1859), 58.

d. h. Oxydation des Terpentinöls verwendet. 1 ccm Terpentinöl vermag bei 100° 100 ccm Sauerstoff zu aktivieren.

Diese Oxydationsvorgänge und dieselben Veränderungen des Terpentinöls vollziehen sich schneller, wenn mit Wasserdampf gesättigte, erwärmte Luft durch das Öl geleitet wird[1]), oder wenn man Terpentinöl in weiten, locker verschlossenen Flaschen der Luft und dem Sonnenlicht aussetzt[2]).

Unter den bei der Autoxydation von Terpentinöl entstehenden Produkten ist das wichtigste ein von Blumann und Zeitschel[3]) aufgefundenes Keton $C_{10}H_{14}O$, das identisch ist mit dem im Verbenaöl enthaltenen Verbenon. Zweifellos ist dies auch dieselbe Verbindung, die Schiff[4]) durch Ausschütteln von altem Terpentinöl mit Natriumbisulfitlösung isoliert und als Camphersäurealdehyd, $C_{10}H_{16}O_8$, angesprochen hatte.

Über die Eigenschaften des Verbenons siehe Bd. I, S. 559. Neben dem Verbenon enthält das verharzte Terpentinöl auch den Alkohol Verbenol, $C_{10}H_{16}O$ [3]). Die Drehungsrichtung sowohl des Ketons als auch des Alkohols entspricht der des angewandten Terpentinöls.

d-Verbenol siedet bei 216 bis 218°: d_{15° 0,9742, α_D im 25 mm-Rohr +32,15°, n_{D20° 1,4890. Es bildet keine festen Derivate und kann auch nicht quantitativ acetyliert werden. Beim Erwärmen mit Phthalsäureanhydrid in Benzollösung tritt starke Zersetzung ein. Die Oxydation des d-Verbenols mit Chromsäure führt zu d-Verbenon, die mit Kaliumpermanganat zu Pinononsäure. Bei der Wasserabspaltung mit Hilfe von Essigsäureanhydrid bildet sich l-Verbenen, ein neues Terpen vom Sdp. 159 bis 160°: d_{15° 0,8852, α_D —74,90°, n_{D20° 1,49855. Mit Phosphorpentoxyd oder Chlorzink liefert Verbenol p-Cymol.

Was den Mechanismus des Oxydationsprozesses betrifft, der sich hier am Pinenmolekül abspielt, so verläuft nach Blumann und Zeitschel die Autoxydation hier anders als es sonst an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und insbesondere am Pinenmolekül beobachtet wurde. Man sollte erwarten, daß die Oxydation an der vorhandenen Doppelbindung, der schwächsten Stelle im Pinenmolekül, einsetzen würde. Statt dessen bleibt im vorliegenden Falle die Doppelbindung erhalten und die Oxydation greift die in Nachbarstellung befindliche CH_2-Gruppe an. Vielleicht läßt sich der Vorgang so erklären, daß

---

[1]) Bei dieser Operation zeigte ein Terpentinöl von 0,864 spez. Gew. nach 44stündigem Durchleiten das spez. Gew. 0,949. Kingzett beobachtete dabei eine beträchtliche Erhöhung des Siedepunktes.

[2]) Wienhaus u. Schumm, Liebigs Annalen **439** (1924), 20.

[3]) Berl. Berichte **46** (1913), 1178. — Vgl. auch Blumann, Autoxydationsvorgänge bei Terpenen und ätherischen Ölen. Deutsche Parf. Ztg. **12** (1926), 31.

[4]) Chem.-Ztg. **20** (1896), 361.

intermediär unter Wasseranlagerung an die Doppelbindung z. B. Pinenhydrat entsteht, das dann seinerseits der Autoxydation anheimfällt, und daß erst nachträglich das angelagerte Wasser wieder abgespalten wird.

Bei der Einwirkung direkten Sonnenlichtes auf feuchtes Terpentinöl bei Gegenwart von Luft oder besser von Sauerstoff entsteht Pinolhydrat (Sobrerol), $C_{10}H_{18}O_2$, ein je nach den angewandten Lösungsmitteln in Blättchen oder Nadeln kristallisierender Körper, dessen inaktive Modifikation bei 131° schmilzt, während die aktiven Formen bei 150° schmelzen[1]).

Nachgewiesen sind ferner im alten Terpentinöl Ameisensäure[2]), Essigsäure und Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ [3]), während das Vorkommen von Oxysylvinsäure zweifelhaft ist.

Tschirch und Brüning[4]) stellten im Terpentinöl, das durch Stehen in flachen Schalen an der Luft vollständig verharzt war, einen resenartigen Körper und wenig einer Resinolsäure fest, fanden aber keine eigentlichen Harzsäuren, wie Abietinsäure, Pimarsäure usw. Die Resene stehen nach Tschirch[5]) in Beziehung zu den Terpenen und sind wahrscheinlich als Oxypolyterpene anzusehen.

Die Verharzung von Terpentinöl an der Luft stellt, wie Tschirch[6]) ausführt, eine besondere Form der nicht reversiblen Autoxydation dar. Er untersuchte eine über 30 Jahre alte Probe verharzten französischen Terpentinöls, die ganz dickflüssig geworden war. Sie gab beim Ausschütteln mit Wasser einen sauer reagierenden, bitteren und beim Schmecken kratzenden Körper ab, der Peroxydreaktion zeigte und beim Destillieren der wäßrigen Lösung eine harzige Substanz abschied. An Sodalösung und verdünnter Natronlauge wurden beim Ausschütteln nur geringe Mengen abgegeben, deren Ammonsalze kolloidale, stark schäumende Lösungen bildeten. In größter Menge war in dem verharzten Öl ein Resengemisch vorhanden, das sich durch Äther in zwei Stoffe zerlegen ließ. Das im verharzten Terpentinöl stets vorkommende Wasserstoffsuperoxyd, sowie

[1]) Sobrero, Liebigs Annalen 80 (1851), 106. — Wallach, ebenda 259 (1890), 313. — Armstrong u. Pope, Journ. chem. Soc. 59 (1891), 315; Chem. Zentralbl. 1891, II. 168.

[2]) Der exakte Nachweis der Ameisensäure ist von Kingzett erst im Jahre 1910 geführt worden. Journ. Soc. chem. Industry 29 (1910), 791. — Ebenda 31 (1912), 265.

[3]) Papasogli, Chem. Zentralbl. 1888, 1548.

[4]) Arch. der Pharm. 238 (1900), 645.

[5]) Grundlinien einer physiologischen Chemie der pflanzlichen Sekrete. Arch. der Pharm. 215 (1907), 386.

[6]) Über Autoxydationen bei Fetten, Harzen, Terpenen und Gerbstoffen. Schweiz. Apotheker-Ztg. 62 (1924), Nr. 50.

das Ozon (?) sind nach Tschirch sekundär entstanden, und zwar durch Einwirkung von Wasser auf das Peroxyd, das hierdurch unter gleichzeitiger Polymerisierung in das Resen, anscheinend ein Terpenoxyd, übergeht.

α- und β-Pinen verhalten sich offenbar sehr verschieden gegenüber der Autoxydation, denn ein Teil des Öls war nicht verharzt und verharzte auch nicht nach dem Abtrennen an der Luft, was beim α-Pinen sehr rasch vor sich geht. Demnach sind die Vorgänge bei der Autoxydation des französischen Terpentinöls, das bekanntlich ein Gemenge von α- und β-Pinen ist, außerordentlich verwickelt. — Nach Tschirch gehen die Harzsäuren der Coniferen nicht durch Autoxydation aus den Terpenen hervor, wohl aber beide aus einer gemeinsamen Muttersubstanz.

Das bei Gegenwart oder Abschluß von Feuchtigkeit mit Sauerstoff beladene Terpentinöl ist imstande, diesen auf solche Körper zu übertragen, die durch den Luftsauerstoff nicht direkt oxydabel sind. So wird Jod aus Jodkalium ausgeschieden, ferner Indigolösung gebleicht und arsenige Säure zu Arsensäure oxydiert. Aktiviertes Terpentinöl behält seine Eigenschaften beim Aufbewahren im Dunkeln jahrelang bei.

Die Eigenschaft des Terpentinöls, nach längerem Stehen an der Luft oxydierend zu wirken, studierte E. Walker[1]), der Diphenylchlorarsin und Diphenylarsenoxyd, gelöst in einem geringen Überschuß Terpentinöl, das an der Luft gestanden hatte, in Gegenwart von etwas Wasser im Laufe einiger Stunden in Diphenylarsinsäure (Smp. 172°) überführte. In ähnlicher Weise, doch ohne Zugabe von Wasser, gelang die Umwandlung von $\beta\beta'$-Dichlordiäthylsulfid in $\beta\beta'$-Dichlordiäthylsulfoxyd. Frisch destilliertes Terpentinöl erwies sich als ganz unwirksam.

Nachweis von Verfälschungen des Terpentinöls. Die Untersuchung eines verdächtigen Terpentinöls auf Verfälschung gehört wohl zu den unangenehmsten Aufgaben der analytischen Chemie. Denn einmal ist die Zahl der in Betracht kommenden Fälschungsmittel schon jetzt außerordentlich groß; sie wächst aber noch fortwährend durch neue, Verwertung fordernde Abfallprodukte der chemischen Industrie. Zweitens ist auch der Wert und die Anwendbarkeit der verschiedenen Nachweismethoden in einzelnen Fällen noch stark umstritten, so daß vielfach über die Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Verfahren ein abschließendes Urteil noch nicht abgegeben werden kann.

Eine allgemeine Vorprüfung mit einfachen Proben, mit deren Hilfe man bei einiger Übung gröbere Verfälschungen (10 % und

[1]) Journ. chem. Soc. 127 (1925), 1491.

mehr) leicht erkennen kann, sind vom chemischen Laboratorium des „United States Department of Agriculture“[1]) empfohlen worden.

Schon durch den Geruch verraten sich Kerosin, Gasolin, Benzol und Solventnaphtha. Auch Holzterpentinöl unterscheidet sich sehr gut durch seinen Geruch von Terpentinöl. Hinterläßt die verdächtige Probe auf weißem Papier einen Fettfleck, so ist sie wahrscheinlich mit Kerosin oder schwerem Solventnaphtha verfälscht. Auch kann viel schweres, über 170° siedendes Terpentinöl vorhanden sein. Wird eine ganz reine trockene Flasche zur Hälfte mit Terpentinöl gefüllt und einen Augenblick kräftig geschüttelt, so verschwindet der entstehende Schaum sofort, wenn das Öl rein und frisch war. Bleibt der Schaum länger als 5 Sekunden bestehen, so war das Öl wahrscheinlich verfälscht oder alt. Auch durch die folgende Verdampfungsprobe sind Mineralöle gut zu erkennen. Auf ein großes Uhrglas werden vorsichtig 5 ccm Terpentinöl gegossen; hiervon entfernt man wieder 2 ccm mittels Pipette. Ist nach drei Stunden der Rand der feinen Ölschicht homogen und regelmäßig, so war die Probe rein. Dagegen deuten Tropfen, Schaum oder Streifen auf Verfälschungen hin.

Zur ersten Orientierung sind nach Allina und Salvaterra[2]) einige Vorproben geeignet, die auf folgenden Momenten beruhen: 1. Temperaturerhöhung der Probe mit Schwefelsäure von der Konzentration 2:1, 2. Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten, 3. Erhöhung des spezifischen Gewichtes durch Bromierung, 4. Bestimmung der Menge des aufgenommenen Broms mittels der zur Bromierung nötigen Menge Bromwasserstoffs.

Diese Vorproben gestatten zwar nicht, den Prozentgehalt, beispielsweise an Benzin, festzustellen, sie sind aber zur Erkennung der Verfälschungen, auch zur raschen zolltechnischen Unterscheidung von Terpentinöl und sogenanntem Patentterpentinöl oder zur Unterscheidung von Kienöl und Terpentinöl wertvoll.

Haben sich bei der allgemeinen Untersuchung des Terpentinöls irgendwelche Abweichungen in bezug auf spezifisches Gewicht, Löslichkeit, Siedeverhalten, Abdampfrückstand usw. ergeben, so ist durch eine weitere Prüfung zu ermitteln, ob eine Verfälschung vorliegt und welcher Art diese ist. Da die Zusatzmittel in der Regel eine von Terpentinöl verschiedene Aufnahmefähigkeit für Halogene besitzen werden, so gehört die Ermittlung der Jod- und Bromabsorption hierher. Obwohl die Meinungen über den Wert dieser beiden Bestimmungsmethoden, die sich ja in der Fettanalyse allgemeiner Beliebtheit erfreuen, noch sehr weit

[1]) Americ. Journ. Pharm. 92 (1920), 931.

[2]) Chem.-Ztg. 44 (1920), 673.

auseinandergehen, so seien sie doch der Vollständigkeit halber hier aufgeführt, besonders auch deshalb, weil die deutschen Zollbehörden die Untersuchung des Terpentinöls auf seine Bromaufnahmefähigkeit fordern.

JODABSORPTION. Unter Jodzahl versteht man die Zahl, die ausdrückt, wieviel Teile Jod 100 Teile Terpentinöl zu absorbieren vermögen. Die Jodzahl 373 von Terpentinöl besagt also, daß 100 g Terpentinöl 373 g Jod aufnehmen. Wegen der Ausführung der Bestimmungen (und der Herstellung der dazu notwendigen Lösungen) sei auf die Werke verwiesen, in denen die Analyse der Fette behandelt wird, z. B. auf Lunge-Berls Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 7. Aufl. Bd. III, S. 575.

Worstall[1]) läßt 0,1 g Öl mit 40 ccm v. Hüblscher Jodlösung[2]) in einer mit Glasstopfen versehenen Flasche über Nacht stehen und titriert dann das überschüssige Jod zurück. Als Jodzahl wurde im Durchschnitt bei 55 reinen Terpentinölen 384 gefunden, während nach der Theorie bei Umwandlung von $C_{10}H_{16}$ in $C_{10}H_{16}I_4$ 373 zu erwarten wäre. Weitere Untersuchungen ergaben, daß die Jodaufnahme nach obiger Vorschrift in 4 bis 6 Stunden vollendet ist, und daß bei großem Überschuß und längerer Einwirkung der Jodlösung eine weitere Aufnahme durch sekundäre Reaktionen stattfindet.

Als Jodzahl von Harzspiritus wurde 185, als solche von Harzöl 97, von „Refined wood turpentine“ 212, von „Water white“ 328 festgestellt, während „Kerosene“ und „Naphtha“, also Petroleumkohlenwasserstoffe, wie zu erwarten, kein Jod addieren.

Geringe Zusätze von Petroleumdestillaten werden sich also schon durch Herabsetzen der Jodzahl zu erkennen geben; jedenfalls ist ein Terpentinöl, das unter obigen Bedingungen eine unter 370 liegende Jodzahl ergibt, nach Worstall als verdächtig zu beanstanden.

Mc. Gill[3]) bestätigte die Resultate Worstalls und setzt ebenfalls als untere Grenze für reines Terpentinöl die Jodzahl 370.

[1]) Journ. Soc. chem. Industry **23** (1904), 302; Chem. Zentralbl. **1904**, I. 1676.

[2]) Zur Herstellung dieser Lösung löst man einerseits 25 g Jod, andrerseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm reinem, aldehydfreiem 95%igem Alkohol. Die Lösungen werden getrennt aufbewahrt und, nach Maßgabe des Bedarfs, werden bloß Anteile im Verhältnis 1:1 vermischt. Die Gesamtlösung soll erst 48 Stunden nach dem Vermischen verwendet werden. (Nach der ursprünglichen Vorschrift werden die Teillösungen sofort vereinigt; die Gesamtlösung darf nach 24 Stunden verwendet werden.) Die Hüblsche Lösung ist anfangs ungefähr $^1/_5$ normal, der Titer geht aber sehr rasch zurück. Die Lösung darf nur so lange benutzt werden, als der Titer noch wenigstens $^1/_7$ normal ist, d. h. 25 ccm Lösung etwa 35 ccm Zehntelnormal-Thiosulfatlösung verbrauchen.

[3]) Journ. Soc. chem. Industry **26** (1907), 847; Chem. Zentralbl. **1907**, II. 1124.

Hierzu ist zu bemerken, daß man bei Bestimmung der Jodzahl nur dann vergleichbare Werte erhält, wenn man unter ganz gleichen Bedingungen arbeitet.

So erhielt z. B. Harvey[1]), der Wijssche Lösung[2]) anwandte, zwischen 166 und 221 liegende Jodzahlen, was der Absorption von 2 I auf 1 Mol. $C_{10}H_{16}$ entsprechen würde. Nach Veitch und Donk[3]) hat echtes Terpentinöl eine Jodzahl nach Wijs von 350 bis 400.

Eingehendere Untersuchungen, die wegen der wenig miteinander übereinstimmenden Jodzahlen des Terpentinöls angestellt wurden, führten dann zu dem Ergebnis, daß die von dem Terpentinöl absorbierte Menge Halogen von der Dauer der Einwirkung und dem Überschuß der angewandten Wijsschen Lösung abhängig ist.

Zur Vermeidung dieses Übelstandes hat Salvaterra[4]) das Verfahren so abgeändert, daß er nach dem Jodieren des Terpentinöls die nicht jodierbaren Verfälschungsmittel mit Wasserdampf abtreibt. Die hauptsächlichsten Verfälschungsmittel, Benzin und Solventnaphtha, sind, bei entsprechendem Arbeiten, nicht jodierbar.

Es ergibt sich folgende Vorschrift: 10 ccm des zu untersuchenden Terpentinöls (bei sehr exakten Bestimmungen nimmt man 20 ccm und vom Jod usw. das Doppelte) werden zu einer in einem 1 l-Claisen-Kolben befindlichen Mischung aus 40 g Jod, 52 g Sublimat und 100 ccm Alkohol aus einer Bürette zufließen gelassen, worauf man 6 Stunden im Dunkeln stehen läßt. Dann fügt man bis zur Lösung des Quecksilberjodids eine konzentrierte Lösung von Jodkalium und etwas mehr als zur Entfärbung nötig, einer gesättigten Natriumthiosulfatlösung zu und neutralisiert mit Soda. Darauf destilliert man mit Wasserdampf 200 ccm in einen Halbliter-Kolben, in dem sich 300 ccm Wasser befinden, und der auf seinem Hals eine Teilung von 22 ccm in $^1/_{10}$ ccm trägt.

---

[1]) Journ. Soc. chem. Industry **23** (1904), 413; Chem. Zentralbl. **1904**, II. 265. Vgl. auch F. W. Richardson u. E. F. Whitaker, Journ. Soc. chem. Industry **30** (1911), 115; Chem. Zentralbl. **1911**, I. 1012.

[2]) Zur Herstellung der Wijsschen Jodlösung löst man 7,8 g Jodtrichlorid und 8,5 g Jod in einem Liter reinem, wasserfreiem Eisessig. Da das käufliche Jodtrichlorid ein wenig Jodmonochlorid enthält, sollte man davon etwas mehr und dafür entsprechend weniger Jod nehmen, es ist aber zur Vermeidung von Substitutionsreaktionen vorteilhafter, wenn die Lösung einen kleinen Überschuß an Jod, am besten 2 %, enthält. In Ermangelung von Jodtrichlorid kann man auch die entsprechende Menge (rund 13 g) Jod in Eisessig lösen und Chlor einleiten, bis sich der Titer verdoppelt hat. Die Lösung ist sofort verwendbar und bleibt monatelang unverändert.

[3]) U. S. Dept. of Agriculture, Bur. of Chemistry Bull. No. **144** (1911), S. 22.

[4]) Chem.-Ztg. **45** (1921), 133, 150, 158.

Von Zeit zu Zeit sorgt man durch Schwenken des Auffangkolbens für eine Mischung des Destillats mit dem im Kolben befindlichen Wasser und liest ½ Stunde nach Beendigung der Destillation die abgeschiedene Menge der Verfälschung ab.

BROMABSORPTION. Der Wert dieser Bestimmungsmethode wird von der einen Seite ebenso bestritten, wie er von der anderen verteidigt[1]) wird.

Die Bromierung des Terpentinöls geschieht nach Vaubel[2]) folgendermaßen:

„1 bis 2 g Terpentinöl werden in Chloroform gelöst, hierauf etwa 100 ccm Wasser, 5 g Bromkalium und 100 ccm Salzsäure oder entsprechende Mengen Schwefelsäure zugegeben und so viel einer titrierten Lösung von bromsaurem Kali zugefügt, bis bleibende Bromreaktion auftritt. Diese letztere ist einmal erkennbar an der lebhaften Färbung der Chloroformlösung, kann aber auch durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier in der wäßrigen Lösung festgestellt werden."

Nach der Gleichung $C_{10}H_{16} + 4\,Br = C_{10}H_{16}Br_4$ würden 100 g Pinen 254 g Brom aufnehmen. Bei verschiedenen reinen Terpentinölen stellte Vaubel Bromaufnahmen von 220 bis 240 fest.

Die von der deutschen Zollbehörde gegebene Vorschrift zur Untersuchung der Bromaufnahmefähigkeit[3]) ist folgende:

„Eine Mischung von 50 ccm Branntwein mit einem Weingeistgehalte von mindestens 98 Gewichtsteilen in 100 mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure von der Dichte 1,124 wird in ein etwa 150 ccm fassendes Becherglas gebracht und mit 0,5 ccm des zu untersuchenden Öls, welche mit einer geeichten Pipette abzumessen sind, versetzt. Das Öl wird durch Umrühren mittels eines Glasstäbchens vollkommen gelöst.

Sodann läßt man aus einer in halbe Kubikzentimeter oder kleinere Unterabteilungen geteilten Bürette von etwa 30 ccm Inhalt die unten beschriebene Bromsalzlösung unter fortwährendem Umrühren der Mischung einfließen.

Das durch die Salzsäure der Mischung freigemachte Brom wird anfangs von dem Terpentinöl augenblicklich gebunden; erst nachdem fast vier Fünftel der im ganzen erforderlichen Bromsalzlösung eingeflossen sind, fängt die Mischung an, sich gelb zu färben. Diese Färbung verschwindet aber, auch wenn sie sattcitronengelb war, schon nach wenigen Sekunden wieder. Wenn

[1]) Vgl. Evers, Chem.-Ztg. **23** (1899), 312. — Schreiber u. Zetzsche, ebenda **23** (1899), 686. — Böhme, ebenda **30** (1906), 633. — Utz, Pharm. Zentralh. **49** (1908), 10. — Marcusson, Chem.-Ztg. **33** (1909), 966, 978, 985. — Mansier, Annal. de la Chim. analyt. appl. **14** (1909), 417; Zeitschr. f. angew. Chem. **23** (1910), 46.

[2]) Pharm. Ztg. **51** (1906), 257.

[3]) Anleitung für die Zollabfertigung (Neudruck des Reichsfinanzministeriums vom Oktober 1925. Berlin 1925, S. 200).

das Verschwinden der Bromfärbung etwa 1/2 Minute beansprucht, läßt man nur noch je 1/2 ccm aus der Bürette auf einmal ausfließen und beobachtet dabei stets die Zeitdauer bis zur völligen Entfärbung.

Hat die Entfärbung 1 Minute oder länger gedauert, so ist der Versuch als beendet anzusehen. Bei manchen weniger reinen Terpentinölen und Kienölen tritt eine dauernde Gelbfärbung schon vor Beendigung des Versuchs auf. In solchen Fällen prüft man, ob einige Tropfen der Flüssigkeit, die eine Minute nach dem letzten Zusatze von Bromsalzlösung zu entnehmen sind, in einer verdünnten Jodzinkstärkelösung (s. unten) sofort eine tiefblaue Färbung hervorrufen. Erst wenn dies der Fall ist, ist der Versuch als beendet anzusehen.

Sind 25 ccm oder mehr Bromsalzlösung verbraucht worden, so liegt mineralölfreies Terpentinöl vor. Bei einem Verbrauche von weniger als 25 ccm ist dies zweifelhaft. In diesem Falle muß die Probe nach der Vorschrift in nachstehender Ziffer 2 (d. h. mit rauchender Salpetersäure)[1]) von einem Chemiker untersucht werden."

Die zur Untersuchung erforderliche Bromsalzlösung wird hergestellt durch Auflösung eines Gemisches von 13,93 g reinem bromsauren Kalium und 50 g reinem Bromkalium in destilliertem Wasser und Auffüllen dieser Lösung in einem Meßkolben von 1000 ccm Raumgehalt bis zur Marke.

Die Jodzinkstärkelösung wird bereitet, indem man 4 bis 5 g Stärkemehl mit wenig Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit zerreibt und diese in kleinen Mengen und unter Umrühren zu einer siedenden Lösung von 20 g reinem Chlorzink in 100 ccm destilliertem Wasser zugibt. Man kocht, unter Ersatz des verdampften Wassers, bis die Stärke möglichst gelöst und die Flüssigkeit fast klar geworden ist. Darauf wird mit Wasser verdünnt, 2 g reines, trocknes Zinkjodid hinzugefügt, zu 1 l aufgefüllt und filtriert. Die klare Lösung ist in verschlossener Flasche, im Dunkeln aufbewahrt, haltbar. Vor Anstellung des Versuchs verdünnt man einen Raumteil dieser Lösung mit der zehnfachen Raummenge Wasser und gibt von dieser verdünnten Lösung je 3 bis 4 ccm in einzelne Reagensgläser, in denen die Prüfung auf freies Brom, wie in Vorstehendem angegeben, auszuführen ist.

Eine exaktere Vorschrift, die für den Apotheker den Vorteil bietet, daß sie die Verwendung der Arzneibuch-Bromlösung gestattet, ist von Wolff[2]) angegeben worden. Die Bestimmung geschieht folgendermaßen:

Genau 2 ccm oder 2 g Terpentinöl werden in einem Meßkölbchen mit Benzin auf 100 ccm aufgefüllt und 4 ccm dieser Lösung aus einer Glashahnbürette zu einer Mischung von je 50 ccm der offizinellen Kaliumbromat- und Kaliumbromidlösung zugegeben, die sich in einer Glasstöpselflasche befindet. Man fügt nun noch 5 ccm Schwefelsäure zu, verschließt die Flasche und schüttelt unter wiederholtem vorsichtigen Lüften des Stopfens etwa eine Minute lang durch. Hierauf setzt man tropfenweise so lange von der Terpentinöllösung zu, bis die vorher durch Brom rot gefärbte Benzinschicht durch einen neuen

[1]) Siehe S. 46.

[2]) Pharm. Ztg. 58 (1913), 470. — Vgl. auch ebenda 288.

Tropfen völlig entfärbt wird; dabei ist jedesmal mehrere Sekunden lang kräftig durchzuschütteln. Sind im ganzen x ccm der Terpentinöllösung verbraucht worden, so ist die Bromzahl

bei Anwendung von 2 g Terpentinöl $\frac{1200}{x}$,

bei Anwendung von 2 ccm Terpentinöl $\frac{1200}{x \cdot s}$,

wobei s das spezifische Gewicht des Terpentinöls bedeutet.

Wegen des hohen Ausdehnungskoeffizienten und der Flüchtigkeit des Benzins ist die Bestimmung mit der nötigen Vorsicht auszuführen. Eventuell kann das Benzin durch Petroleum ersetzt werden, doch ist dann zu prüfen, ob dieses nicht selbst Brom absorbiert. Gutes Petroleum muß eine Bromzahl unter 3 haben.

Für reines Terpentinöl gibt Wolff die Bromzahl 215 bis 230 an, gelegentlich sollen auch Bromzahlen bis herab zu 210 vorkommen. Diese Zahlen weichen etwas von den von Vaubel (s. S. 41) aufgestellten ab.

Bei der Bromierung des Terpentinöls ist ebenso wie bei der Jodierung der absoluten Menge des aufgenommenen Broms auch bei Einhalten gleicher Versuchsbedingungen nur ein geringer analytischer Wert[1]) beizumessen, da hierbei äußerst komplizierte Vorgänge, neben Addition und Substitution auch Ringsprengung, stattfinden.

Wertvoll ist dagegen der Umstand, daß sowohl bei der Jodierung wie bei der Bromierung der Siedepunkt aller Terpene bedeutend erhöht wird und eine Trennung des Benzins durch fraktionierte Destillation leicht möglich wird. Die Bromierung erfolgt am besten durch Brom in statu nascendi, und zwar durch Zersetzung von Bromsäure mittels Bromwasserstoff. Dabei zeigen Kienöle und Terpentinöle nicht dasselbe Verhalten, insofern als der Eingriff des Broms bei Kienölen viel schwerer erfolgt als bei Terpentinölen.

NACHWEIS VON PETROLEUM UND BENZIN. Es werden sowohl gewöhnliches Brennpetroleum („Kerosene"), wie auch leichtere und schwerere Erdölfraktionen als Verfälschungsmittel dem Terpentinöl zugesetzt. Petroleum und die leichten Fraktionen erkennt man an der Erniedrigung des spezifischen Gewichts, sowie

---

[1]) Vgl. Allina u. Salvaterra, Chem.-Ztg. 44 (1920), 673, 697. — Salvaterra, ebenda 45 (1921), 133, 150, 158. — Heller, Deutsche Parf.-Ztg. 7 (1921), 131.

an der Herabsetzung des Entflammungspunktes[1]). Die schweren Mineralölfraktionen sind mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, bleiben daher bei der Rektifikation des Öls mit Wasserdampf als fluoreszierende, gegen konzentrierte Salpetersäure und Schwefelsäure beständige Masse im Rückstande.

Von amerikanischen Petroleumfraktionen, die zur Verfälschung benutzt werden können, führt J. H. Long[2]) folgende mit ihren spezifischen Gewichten an:

Gasoline	d_{15^0} 0,6508	Water White	d_{15^0} 0,7918
Gasoline	„ 0,7001	Head Light	„ 0,7952
Benzine	„ 0,7306	Mineral Seal	„ 0,8293
Standard White . . .	„ 0,7999	Paraffinöl	„ 0,8906

Als sogenannte Patent-Terpentinöle sind vielfach Gemische von Petroleum mit Terpentinöl oder Campheröl, oder auch nur aus Petroleumkohlenwasserstoffen bestehende Öle, unter verschiedenen Phantasienamen im Handel. Solche Bezeichnungen sind[3]): „Canadisches Terpentinöl, Patent-Turpentine, Turpintyne, Turpenteen, Larixolin, Paint-oil" und andere.

Mischungen von Terpentinöl und Petroleum unterscheiden sich nach Dunwody[4]) von reinem Terpentinöl durch die sehr verschiedene Löslichkeit in 99 %iger Essigsäure. (Vgl. S. 24.) Absolute Essigsäure (von 99,5 bis 100 %) mischt sich in allen Verhältnissen sowohl mit Petroleum wie mit Terpentinöl. Eine aus 99 ccm Eisessig und 1 ccm Wasser hergestellte Essigsäure gibt mit Terpentinöl im Verhältnis von 1 : 1 eine klare Lösung, nicht aber mit Petroleum. Zur vollständigen Lösung von Terpentinöl-Petroleumgemischen sind von dieser Essigsäure (99 + 1) folgende Mengen erforderlich:

Petroleum	1	2	3	4	5	7	8 ccm
Terpentinöl	9	8	7	6	5	3	2 „
Erfordern zur Lösung Essigsäure (99 + 1)	40	60	80	110	150	230	270 ccm

Conradson[5]) weist Petroleum im Terpentinöl auf folgende Weise nach: 50 ccm Öl werden auf dem Wasserbade bis auf

[1]) Vgl. S. 27.

[2]) Journ. anal. and appl. Chemistry 6, No. 1; Journ. Parfum. et Savonn. **24** (1911), 112.

[3]) Pharm. Zentralh. **33** (1892), 131.

[4]) Americ. Journ. Pharm. **62** (1890), 288.

[5]) Journ. Soc. chem. Industry **16** (1897), 519; Chem. Zentralbl. **1897**, II. 449.

1 bis 2 ccm verdampft. Ist das Öl frei von Petroleum, so löst sich der Rückstand in 5 bis 10 ccm wasserfreiem Eisessig klar auf; bei 10 und mehr % Petroleum ist die Mischung trübe und teilt sich beim Stehen in zwei Schichten.

Bei Gegenwart von größeren Mengen Petroleum kann man das verdächtige Öl mit dem gleichen Volumen Zimtaldehyd durchschütteln. Zimtaldehyd mischt sich nicht mit Petroleum, während sich Terpentinöl in jedem Verhältnis löst[1]).

Die verschiedene Löslichkeit des Terpentinöls und Mineralöls in Anilin (vgl. S. 24) ließ früher die preußische Steuerbehörde zur Erkennung von Patent-Terpentinöl benutzen:

„In einem mit einem Glasstopfen versehenen Probezylinder von 50 ccm, der in ganze ccm geteilt ist, bringt man 10 ccm des Öls, setzt 10 ccm Anilin zu, verschließt mit dem Glasstopfen und schüttelt kräftig durch. Wenn nach etwa 5 Minuten die Flüssigkeit nicht vollkommen einheitlich aussieht, sondern zwei Schichten zeigt, liegt Patent-Terpentinöl vor."

Etwas andere Verhältnisse zum quantitativen Nachweis von Petroleum in Terpentinöl wählt H. C. Frey[2]). Er empfiehlt, 10 ccm des Öls in einem graduierten Rohr mit 30 ccm Anilin 5 Minuten lang kräftig durchzuschütteln und das Gemisch sodann der Ruhe zu überlassen. Etwa vorhandenes Petroleum scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ab und kann der Menge nach bestimmt werden. Es ist besonders darauf zu achten, daß das Anilin vollkommen wasserfrei ist. Um die Methode, die nach Frey vorzügliche Resultate geben soll, auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, haben Schimmel & Co.[3]) mit verschiedenen Mengen Petroleum versetztes Terpentinöl in der oben beschriebenen Weise auf den Petroleumgehalt untersucht und dabei folgende Resultate erhalten:

	d_{15°	Abgeschiedene Ölmenge ccm	Abgeschiedene Ölmenge %
Terpentinöl + 5 % Petroleum	—	—	—
„ + 10 % „	0,8641	0,8	8
„ + 15 % „	0,8605	2,2	22
„ + 20 % „	0,8564	2,8	28
„ + 30 % „	0,8493	4,2	42
„ + 50 % „	0,8356	5,9	59

[1]) Bericht von Schimmel & Co. 1917, 65.
[2]) Journ. Americ. chem. Soc. 30 (1908), 420.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 126.

Mit dem Ablesen wartet man mindestens 24 Stunden, da bei einem Gehalt bis zu 15 % Petroleum zunächst eine klare Lösung vorhanden ist, aus der sich nach vorheriger Trübung das Petroleum erst nach und nach abscheidet. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß das Petroleum bei einem Gehalt bis zu 5 % nach der Freyschen Methode nicht nachzuweisen ist, erst zwischen 5 und 10 % ist das der Fall, doch bleiben hier die gefundenen Zahlen hinter den tatsächlichen zurück; vereinzelt bleiben die Lösungen aber auch bei einem Petroleumgehalt des Öls bis zu 15 % dauernd klar, so daß das Verfahren auch dann im Stich läßt. Umgekehrt werden zu hohe Werte gefunden, wenn der Petroleumgehalt größer ist, indem hier das Anilin nicht alles Terpentinöl aus seinem Gemisch mit Petroleum herausnimmt. Bei einem Gehalt von 15 % wird die Verfälschung übrigens auch schon durch das spezifische Gewicht angezeigt, das bei Terpentinöl nicht unter 0,864 liegen soll. Wenn man nach diesen Beobachtungen auch nicht von vorzüglichen Resultaten reden kann, so wird die Freysche Methode doch bei einem nicht zu geringen Petroleumzusatz für die Untersuchung von Nutzen sein können [1]).

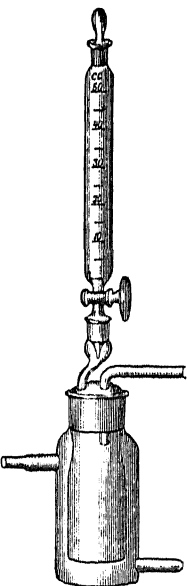



Fig. 1.

Salpetersäureverfahren. Zur quantitativen Bestimmung des Petroleums oxydiert man das Terpentinöl mit rauchender Salpetersäure und wiegt das übrigbleibende, nicht angegriffene Mineralöl.

Nach Burton [2]) läßt man zu 100 ccm Öl, das sich in einem geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindet, aus einem Tropftrichter langsam und unter guter Kühlung 300 ccm rauchender Salpetersäure zutropfen, wäscht das zurückbleibende Öl mit heißem Wasser aus und wiegt es. Kontrollversuche mit Mischungen von bekanntem Petroleumgehalt ergaben, daß die Bestimmungen bei den höher siedenden Petroleumfraktionen genauer sind, da die leicht siedenden Mineralöle durch Salpetersäure etwas angegriffen werden. Es wurde bei Petroleum vom Sdp. 250° statt 35 % 34,1 %, bei solchem vom Sdp. 75° statt 20 % 17,9 % und statt 30 % 28 % gefunden.

Ein ganz ähnliches Verfahren wird von Allen [3]) beschrieben, der statt 300 ccm rauchender Salpetersäure 400 ccm auf dieselbe Menge Öl anwendet.

---

[1]) Nach H. S. Shrewsbury ist das Verfahren von Frey nur brauchbar, wenn der Gehalt an Petroleum zwischen 30 und 70 % beträgt. Die innerhalb dieser Grenzen erhaltenen richtigen Werte sollen nur durch Fehlerausgleich zustande kommen. Analyst **36** (1911), 137; Chem. Zentralbl. **1911**, I. 1560.

[2]) Americ. chem. Journ. **12** (1890), 102; Chem. Zentralbl. **1890**, I. 882.

[3]) Zeitschr. f. öff. Chem. 8 (1902), 446; Chem. Zentralbl. **1903**, I. 258.

Zu dieser Untersuchung ist von H. Herzfeld[1]) ein Apparat (Fig. 1) konstruiert worden, der auch erlaubt, mit kleineren Materialmengen zu arbeiten.

Zu 10 ccm Terpentinöl, die sich in dem unteren Gefäß befinden, läßt man aus dem Zylinder 15 ccm rauchende Salpetersäure zutropfen, wobei man den äußeren Mantel mit der Wasserleitung verbindet und abkühlt. Nach Beendigung der Operation gießt man die Flüssigkeit in den oberen graduierten Zylinder und liest die Menge des abgeschiedenen Mineralöls direkt ab. Soll das Mineralöl gewogen werden, so wäscht man es mehrere Male mit einigen Kubikzentimetern rauchender Salpetersäure und dann mit Wasser.

Marcusson und Winterfeld[2]) fanden es vorteilhaft, die Säure auf —10° abzukühlen und in einem besonderen Apparat zu arbeiten, der im wesentlichen aus einem langhalsigen Rundkolben mit geteiltem Hals und darin eingeschliffenen, genau 10 ccm fassenden Tropftrichter besteht. (Fig. 2.)

Ausführung: „Man füllt in das Kölbchen *a* 30 ccm rauchende Salpetersäure (spez. Gewicht 1,52) ein und kühlt diese auf — 10° ab. Zur Kühlung dient eine 15 %ige Kochsalzlösung, welche sich in einem kleinen Blechtopf befindet und durch Einstellen in ein mit Eis-Viehsalzgemisch beschicktes Gefäß auf die erforderliche niedrige Temperatur gebracht wird. Jetzt setzt man den Tropftrichter *b* ein, füllt ihn bis zur Strichmarke *d* mit dem zu prüfenden Terpentinöl (10 ccm) und läßt dieses tropfenweise unter Umschütteln in die Salpetersäure einlaufen. Die Einlaufzeit beträgt ½ bis 1 Stunde, je nach dem Benzingehalt. Je größer dieser ist, um so schneller kann man einlaufen lassen.

Nach beendeter Reaktion läßt man das Produkt noch eine Viertelstunde in der Kochsalzlösung stehen und füllt dann nach Entfernen des Tropftrichters durch einen gewöhnlichen Glastrichter auf — 10° abgekühlte konzentrierte (nicht rauchende) Salpetersäure (d 1,4) solange ein, bis die unlöslich abgeschiedenen Anteile in das Meßrohr *c* gedrängt sind. Hier kann ihr Rauminhalt nach Erwärmung auf Zimmertemperatur unmittelbar abgelesen werden. Die Kugel *a* bleibt während der Ablesung in der Kochsalzlösung, damit die Salpetersäure nicht weitere Nebenreaktionen veranlaßt. Will man noch das spezifische Gewicht und Siedeverhalten der salpetersäureunlöslichen Anteile bestimmen, so kann man diese mit einer Pipette leicht herausziehen.

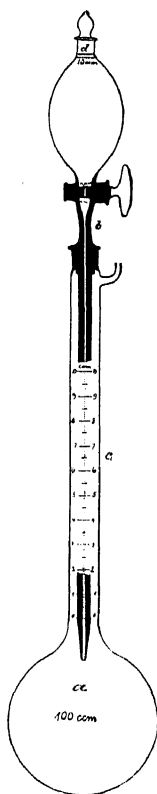



Fig. 2.

[1]) Chem. Zentralbl. **1903**, I. 258. Der Apparat wurde später von Herzfeld mit einem Thermometer versehen.

[2]) Chem.-Ztg. **33** (1909), 987.

Dabei benutzt man zum Ansaugen einen nicht zu kurzen Gummischlauch. Ist wenig Benzin zugegen, so kann man auch in 60 ccm Salpetersäure 20 ccm Öl einlaufen lassen[1])."

Ist eine ölige Abscheidung auf der Säure nicht bemerkbar, so war die Probe frei von Benzin.

Die Säure wird in 150 ccm Wasser gegossen und etwa 1/4 Stunde unter einem Abzug auf dem Dampftisch erwärmt. War das Terpentinöl rein, so findet keine Ausscheidung statt, sind hingegen Petroleumkohlenwasserstoffe oder Benzin zugegen, so scheidet sich unter Trübung und Entwicklung roter Dämpfe ein Öl ab, das nach dem Erkalten der Lösung ausgeäthert wird. Die Ätherlösung wird erst mit Wasser, dann mit etwa 8 %iger Kalilauge (aus 50 g Kalihydrat, 500 g Wasser, 50 ccm Alkohol), darauf wieder mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und abgedunstet; zuletzt wird der Rückstand gewogen. Er stellt ein rotbraunes Öl dar (aromatische Nitroverbindungen) und ist auf ccm umzurechnen (mittl. spez. Gewicht 1,15), da die Benzinbestimmung von Anfang volumetrisch ausgeführt wurde. Die Resultate stimmen auf 2 1/2 % mit den theoretischen überein[2]). Da durch die Behandlung mit Salpetersäure gewisse Bestandteile des Benzins von der Salpetersäure angegriffen und in wasserlösliche Form übergeführt werden (d. h. von Petroleumbenzinen lösen sich nur die aromatischen und olefinischen Kohlenwasserstoffe), so ist die Menge des Zusatzmittels nicht ohne weiteres aus dem abgeschiedenen Öl zu ersehen, besonders auch weil die verschiedenen Benzin- und Petroleumsorten sich verschieden verhalten. Es herrscht über die Art der Berechnung unter den maßgebenden Analytikern noch keine Einigkeit, weshalb hier auf die Originalliteratur[3]) verwiesen werden muß.

Über die Untersuchung der salpetersauren Lösung auf Nitroprodukte (von Benzolkohlenwasserstoffen herrührend) s. S. 61.

Schwefelsäureverfahren. Es mag gleich hier bemerkt werden, daß die Meinungsverschiedenheiten über diese Methode nicht geringer sind, als die über das Salpetersäureverfahren. Der Gedanke, die Beständigkeit von Petroleumkohlenwasserstoffen gegenüber starker Schwefelsäure zu benutzen, um ihre Gegenwart im Terpentinöl nachzuweisen, rührt von Armstrong[4]) her.

---

[1]) Das Terpentinöl wird von der Zollbehörde für rein angesehen, wenn die obere Schicht weniger als 0,2 ccm beträgt. Falls jedoch das untersuchte Terpentinöl einen 1,48 übersteigenden Brechungexponenten (bei 17°) aufweist, so ist es erst dann als mineralölhaltig anzusehen, wenn die obere Schicht über 0,5 ccm beträgt. Anleitung für die Zollabfertigung (Neudruck des Reichsfinanzministeriums vom Oktober 1925. Berlin 1925, S. 202).

[2]) Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstoffe. V. Aufl. 1918, S. 450.

[3]) Marcusson, Chem.-Ztg. **33** (1909), 966, 978, 985; **34** (1910), 285; **36** (1912), 313, 421; **45** (1921), 418. — Herzfeld, ebenda **33** (1909), 1081; **34** (1910), 885.

[4]) Journ. Soc. chem. Ind. **1** (1882), 478; Chem. Zentralbl. **1883**, 206.

H. Herzfeld[1]) verbesserte das Verfahren, indem er auf die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure eine zweite mit rauchender folgen ließ. Die oft wenig übereinstimmenden Resultate, die von verschiedenen Analytikern[2]) bei der Schwefelsäurebehandlung des Terpentinöls erhalten worden sind, werden von Eibner und Hue[3]) zum großen Teil darauf zurückgeführt, daß von den Untersuchern die Stärke der rauchenden Schwefelsäure, die im Handel sehr verschieden stark vorkommt, nicht genügend berücksichtigt, und daß nicht unter gleichen Versuchsbedingungen gearbeitet worden sei. Es wurden deshalb von ihnen die Bedingungen ermittelt, bei denen vergleichbare Zahlen erhalten werden, wenn gleichzeitig der von ihnen angewandte Apparat benutzt wird.

Die von Eibner und Hue gebrauchte Schüttelbürette (Fig. 3) besteht aus einem unteren, engen Teil, mit etwa 10 ccm Inhalt, der mit einer $^1/_{10}$ ccm-Teilung von 7 ccm versehen ist. Der dickere, mittlere Teil faßt etwa 25 bis 30 ccm und besitzt zwei Glaswarzen, durch die das Durchrutschen durch die Klemme vermieden werden soll. Der obere, enge Teil ist mit der gleichen Teilung versehen wie der untere und hat als Abschluß einen Stopfen mit Loch im Schliff. Letzteres ist auf derselben Seite wie die Teilung angebracht. Der mittlere, dicke Teil hat den Zweck, die Flüssigkeit möglichst gut durchschütteln zu können. Im oberen Teil liest man die Größe des Rückstandes 6 Stunden nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure ab, im unteren Teil den 40 bis 50 Minuten nach Behandlung mit rauchender Schwefelsäure erhaltenen Rückstand.

Ausführung: „Man gibt zunächst mittels einer Bürette 15 ccm konzentrierte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 in die Schüttelbürette; sodann läßt man nur je $^1/_2$ ccm von dem zu untersuchenden Terpentinöl aus

[1]) Zeitschr. f. öff. Chem. **9** (1903), 454; Chem. Zentralbl. **1904**, I. 548.

[2]) Wilson, Zeitschr. f. angew. Chem. **1890**, 371. — Böhme, Chem.-Ztg. **30** (1906), 633. — Mc. Candless, Journ. Americ. chem. Soc. **26** (1904), 981; Chem. Zentralbl. **1904**, II. 1074. — Marcusson, Chem.-Ztg. Repert. **32** (1908), 325. — Coste, Analyst **33** (1908), 219; **34** (1909), 148; Chem. Zentralbl. **1908**, II. 731; **1909**, I. 1614. — Marcusson, Chem.-Ztg. **33** (1909), 966, 978, 985; **34** (1910), 285. — Herzfeld, ebenda **33** (1909), 1081; **34** (1910), 885. — Nicolardot u. Clément, Bull. Soc. chim. IV. **7** (1910), 473. — Morrell, Journ. Soc. chem. Ind. **29** (1910), 241. — Coste, Analyst **35** (1910), 112; Chem. Zentralbl. **1910**, I. 1297.

[3]) Chem.-Ztg. **34** (1910), 643, 657.

einer 10 ccm-Bürette zufließen; nach jedem halben ccm gibt man gleich den Stopfen wieder auf die Schüttelbürette und zwar so, daß das Loch offen steht, nimmt sie mit der rechten Hand am mittleren, dicken Teil und schüttelt gut durch, bis die Hauptreaktion vorbei ist; hierauf nimmt man die Bürette am oberen Teil und schüttelt nochmals, sie möglichst horizontal haltend, damit auch die im unteren Teil befindliche Schwefelsäure mit dem Terpentinöl in Berührung kommt. Dies wiederholt man, bis die 10 ccm Terpentinöl zugeflossen sind. Zuletzt dreht man den Stopfen so, daß das Loch geschlossen ist, und mischt die Flüssigkeit nochmals gut durch. Je nach der Größe des Benzingehalts beträgt die Einlaufzeit des Terpentinöls 15 bis 50 Minuten. Man läßt nun durch eine Bürette konzentrierte Schwefelsäure an den Wandungen in die Schüttelbürette fließen, bis sich das Niveau der Flüssigkeit ungefähr bei 2 ccm der oberen Teilung befindet. Nach 6 Stunden liest man den Rückstand ab; beträgt er nicht über 2 ccm, so liegt höchstwahrscheinlich reines Terpentinöl vor; man läßt die Polymerisationsprodukte bis auf den Rückstand möglichst gut abfließen; je nach der Größe behandelt man diesen mit verschiedenen Mengen rauchender Schwefelsäure vom Anhydridgehalt von etwa 20 %, laut Tabelle. Sind nur kleine Abweichungen vorhanden, so nimmt man den nächstliegenden Wert an; sind es größere, so hilft man sich durch Interpolieren. Die rauchende Schwefelsäure läßt man zu je 1 ccm zufließen. Nach jedesmaligem Zufließen wird der Stopfen aufgesetzt, so daß das Loch offen ist. Man läßt dann die Flüssigkeit so gut wie möglich in den mittleren Teil des Apparates fließen, umfaßt darauf mit der linken Hand den Apparat am unteren Teil und mit der rechten Hand den mittleren, dicken Teil und schüttelt die Flüssigkeit, die Bürette möglichst horizontal haltend, so kräftig wie möglich durch.

Hat die Wärmeentwicklung ziemlich aufgehört, so nimmt man die Bürette mit der rechten Hand am oberen Teil und schüttelt nochmals gut durch; sodann läßt man ein weiteres ccm Säure zufließen und verfährt in gleicher Weise. Ist die nötige Menge rauchender Schwefelsäure zugegeben, so schüttelt man die ganze Flüssigkeit nochmals gut durch, hängt die Bürette in die Klemme ein und liest nach 40 bis 45 Minuten den Rückstand ab. Reine Terpentinöle geben einen Rückstand von 0 bis 3 % (0 bis 0,3 ccm). Beträgt der Rückstand über 4 %, so liegt eine Verfälschung vor. Ist er größer, so kann die Menge der Beimengung direkt abgelesen werden: ccm $\times$ 10 = %."

Rückstand nach Behandlung mit 15 ccm konz. H_2SO_4		Menge der rauchenden H_2SO_4 (etwa 20% SO_3)	Rückstand nach Behandlung mit 15 ccm konz. H_2SO_4		Menge der rauchenden H_2SO_4 (etwa 20% SO_3)
%	ccm	ccm	%	ccm	ccm
5	2,04	7,0	40	4,65	2,2
10	2,41	5,8	45	5,03	1,8
15	2,78	5,2	50	5,40	1,5
20	3,16	4,6	55	5,78	1,2
25	3,53	4,0	60	6,16	0,7
30	3,90	3,4	65	6,50	—
35	4,28	2,8	70	7,00	—

P. van der Wielen[1]) schlägt folgende Änderung der Schwefelsäuremethode vor. Zu 80 ccm Schwefelsäure (d 1,698), die sich in einem ca. 1 l fassenden Kolben befinden, gibt er 20 ccm des zu prüfenden Öls und läßt die Mischung während einer Stunde unter häufigem Umschütteln stehen. Nach Zugabe von 300 ccm Wasser wird das nicht angegriffene Öl in eine Flasche mit graduiertem Halse überdestilliert. Von dem getrockneten überdestillierten Öl wird der Brechungsindex sowie die Entmischungstemperatur der Lösung in Anilin bestimmt. Auch die Refraktion des ursprünglichen Öls muß bekannt sein. Aus diesen Daten sowie aus der Menge des durch Schwefelsäure nicht polymerisierten Öls kann man nach van der Wielen mit Sicherheit auf einen Zusatz von Kohlenwasserstoffen[2]) schließen.

Als eine Kombination der Schwefelsäure- und Salpetersäuremethode kann man die von Bakker[3]) gegebene Vorschrift zum Nachweis von Benzin in Terpentinöl ansehen.

Man vermischt 10 bis 25 ccm des betreffenden Terpentinöls unter Kühlung mit dem dreifachen Volumen starker Schwefelsäure, läßt 24 Stunden stehen und mißt sodann das Volumen des nicht angegriffenen Ölanteils. Hierauf läßt man diesen unter Kühlung in das 3fache Volumen rauchender Salpetersäure eintropfen, hebt die angegriffene Schicht ab, wäscht sie mit Wasser bis zur neutralen Reaktion aus, destilliert mit Wasserdampf und bestimmt das Volumen des übergegangenen Benzins.

Mercuroacetatverfahren. Auf demselben Prinzip wie der Nachweis von Petroleum oder Benzin durch Salpetersäure oder Schwefelsäure beruht das Mercuroacetatverfahren von Nicolardot und Clément[4]). Die natürlichen Bestandteile des Terpentinöls werden wegoxydiert[5]), während die nicht angegriffenen

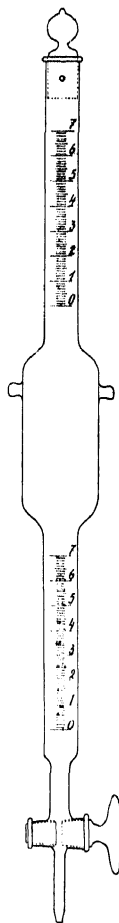



Fig. 3.

[1]) Pharm. Weekblad 8 (1911), No. 35. — Vgl. auch Krieger, Chem.-Ztg. 40 (1916), 472.

[2]) Unter Kohlenwasserstoffen scheinen hier Petroleumkohlenwasserstoffe verstanden zu werden.

[3]) Chem. Weekblad 10 (1913), 420; Chem. Zentralbl. 1913, II. 179.

[4]) Bull. Soc. chim. IV. 7 (1910), 173.

[5]) Balbiano u. Paolini [Berl. Berichte 35 (1902), 2995] erhielten bei der Oxydation des Pinens mit Mercurlacetat den Ketoalkohol Dioxypinen, $C_{10}H_{16}O_2$.

Mineralölbestandteile quantitativ bestimmt werden. Zur Bestimmung löst man 70 g Mercuroacetat in 150 ccm Essigsäure, gießt in einen Kolben 50 ccm des zu prüfenden Öls und erwärmt das Ganze 1/2 Stunde auf dem Wasserbad unter Anwendung eines Rückflußkühlers. Dann wird mit Wasserdampf destilliert und das Volumen des übergetriebenen Öls ermittelt. Da reines Terpentinöl hierbei völlig ohne flüchtigen Rückstand oxydiert wird, entspricht ein etwa flüchtiger Anteil einer Verfälschung.

Das Verfahren wurde von Grimaldi und Prussia[1]) weiter ausgebildet.

Man bringt in einen 500 ccm fassenden Kolben mit graduiertem Hals 75 g Quecksilberacetat, 200 ccm destilliertes Wasser, 100 ccm Eisessig und 10 ccm des zu untersuchenden Öls. Der mit Rückflußkühler versehene Kolben wird 2 Stunden lang in einem Wasserbade von 80° unter häufigem Umschwenken erhitzt. Nach dem Erkalten wird unter tropfenweisem Zufügen von verdünnter Salpetersäure bis zum Nullstrich aufgefüllt. Die an der Skala abgelesene Ölmenge gibt, mit zehn multipliziert, den Prozentgehalt des zugesetzten Verfälschungsmittels an. Die kleinste Menge an nachweisbarem Benzin schwankt zwischen 6 und 10 %, bei Terpentinölersatzmitteln aus Mineralölen zwischen 8 und 10 % und bei Petroleum beträgt sie 10 %.

Weitere Prüfungsmethoden mit Hilfe von Quecksilbersalzen hat Tausz[2]) beschrieben.

Kaliumpermanganatmethode. Zum Wegoxydieren des Pinens bei mit Mineralölen verfälschten Terpentinölen schlägt Dodge[3]) die Anwendung einer 5- bis 6 %igen Kaliumpermanganatlösung in der Kälte vor, von der 800 bis 850 ccm notwendig sind, um 10 ccm Terpentinöl vollständig zu zerstören. Die Methode scheint in die analytischen Laboratorien keinen Eingang gefunden zu haben, da über sie keine weiteren Mitteilungen vorliegen.

NACHWEIS VON HARZÖL UND HARZESSENZ. Die bei der trocknen Destillation des Kolophoniums erhaltenen Destillate werden vielfach zur Verfälschung des Terpentinöls benutzt. Je nach der bei der Destillation angewandten Hitze, nach der Form oder Art der benutzten Apparate (Destillation über freiem Feuer,

---

[1]) Annal. di Chim. appl. 1 (1914), 324. — Chem.-Ztg. 38 (1914), 1001.

[2]) Chem.-Ztg. 42 (1918), 349.

[3]) 8th International Congress of Applied Chemistry, Washington and New York, 1912. Bd. VI, S. 86.

mit erhitztem Dampf, im Vakuum) werden ganz verschiedene Produkte erhalten, die sich durch Fraktionieren in Bestandteile von sehr verschiedenen Eigenschaften trennen lassen. Diese werden wiederum auf chemischem Wege durch Behandeln mit Alkalien und Säuren, durch Bleichen, Entfärben oder Durchblasen von Luft stark verändert. Die Nomenklatur der erhaltenen Produkte ist durchaus nicht einheitlich, und es ist schon aus diesem Grunde nicht zu verwundern, wenn über den Nachweis der Harzölprodukte die Meinungen der Analytiker auseinandergehen.

Im allgemeinen werden die niedrigst siedenden Bestandteile der Kolophoniumdestillate als Pinolin oder Harzgeist, Harzessenz, Terpentinessenz und Harzspiritus bezeichnet, während man unter Harzöl die höher siedenden Produkte, die wieder in blondes, blaues, grünes Harzöl, Pechöl, Retinol, dickes Harzöl usw. unterschieden werden, versteht. Da das spezifische Gewicht der Harzöle von 0,945 bis 1,010 schwankt[1]), so kommt zur Terpentinölverfälschung hauptsächlich das leichtere Pinolin in Betracht.

Nach der vom Kongreß der französischen chemischen Industrie 1925[2]) festgesetzten Begriffsbestimmung sind unter der Bezeichnung Harzessenz (essence de résine) die zwischen 120 und 240° siedenden Destillationsprodukte natürlicher Coniferenharze, unter dem Namen Harzöl (huile de résine) die oberhalb 240° siedenden Produkte zu verstehen.

Von Kohlenwasserstoffen ist bisher in der Harzessenz Cymol[3]) nachgewiesen worden, von Terpenen α-Pinen, Camphen und Dipenten[4]).

Ebenso schwankend wie der Begriff „Harzessenz" sind natürlich auch deren Eigenschaften. Eine Harzessenz von Kahlbaum hatte[5]): d_{15° 0,8656, n_{D15° 1,4826 (der Brechungsindex ist also höher als der des Terpentinöls). Von 118 bis 150° gingen 8 %, von 150 bis 180° 51 %, von 180 bis 220° 27 %, von 220 bis 295° 10 % über, der Destillationsrückstand betrug 10 %.

[1]) Bottler, Harze und Harzindustrie. Hannover 1907, S. 208.

[2]) Journ. de Pharm. et Chim. VIII. 1 (1925), 52.

[3]) Kelbe, Liebigs Annalen **210** (1881), 10.

[4]) Wallach u. Rheindorff, Liebigs Annalen **271** (1892), 311. — Grimaldi, Chem.-Ztg. **33** (1909), 1157.

[5]) R. Adan, Chem. Zentralbl. **1908**, II. 1749.

Bei der Untersuchung einiger Harzdestillate im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden folgende Zahlen erhalten:

	Harzöl, roh[1]	Harzessenz	Harzessenz nach Entfernung der Säuren und Phenole und Rektifikation mit Wasserdampf	Siedeverhalten der säure- und phenolfreien Harzessenz
d_{15°	0,9789	0,8578	0,832	100 bis 120° 6 %
α_D	+ 39° 10′	+ 3° 30′	— 0° 5′	120 „ 130° 18 %
n_{D20°	1,53771	1,46703	1,45991	130 „ 140° 15 %
S. Z.	18,7	43,9	—	140 „ 150° 13 %
E. Z.	5,2	7,3	—	150 „ 160° 10 %
Löslichkeit	in 4,5 Vol. u. m. abs. Alkohols	in ca. 25 Vol. 80 %igen Alkohols	in ca. 15 Vol. 80 %igen Alkohols	160 „ 170° 14 % 170 „ 180° 10 % 180 „ 190° 6 %
	—	in ca. 7 Vol. 90 %igen Alkohols	in ca. 3,5 Vol. 90 %igen Alkohols	Rückstand 8 % 100 %

Das spezifische Drehungsvermögen, $[\alpha]_D$, von drei Sorten französischen Harzöls war nach Aignan[2]) folgendes:

1. Huile blanche de choix rectifiée — 36°, 2. Huile blanche fine rectifiée — 16°, 3. Huile blanche rectifiée — 10° 30′.

Harzessenz hat nach Worstall[3]) eine Jodzahl von ca. 185, Harzöl eine solche von ca. 97, während die des Terpentinöls (siehe S. 39) über 370 beträgt.

Die Aufnahmefähigkeit für Brom soll nach Utz[4]) mit dem Grade der Reinigung abnehmen.

Da die Harzessenz gewöhnlich unter 155° siedende Anteile enthält (siehe oben), so sind solche durch fraktionierte Destillation zu isolieren. Der Nachweis der Harzessenz geschieht meist durch Farbreaktionen, die aber bei den einzelnen zur Verfälschung verwandten Produkten und in den Händen verschiedener Unter-

[1]) Mit Wasserdampf gehen ca. 10 % über: d_{15° 0,9237, α_D + 21° 10′.

[2]) Die in der Originalabhandlung [Compt. rend. **109** (1889), 944] doppelt so hohen Drehungswinkel beziehen sich nach Vèzes und Mouline (Sur l'essai technique de l'essence de térébenthine des Landes. Bordeaux 1902, S. 2) auf Beobachtungen im 200 mm langen Rohr.

[3]) Journ. Soc. chem. Ind. **23** (1904), 302; Chem. Zentralbl. **1904**, I. 1676.

[4]) Chem. Rev. Fett- u. Harzind. **13** (1906), 161; Chem. Zentralbl. **1906**, II. 636.

sucher nicht immer übereinstimmende und zweifelsfreie Resultate geben. Da aber bessere Methoden fehlen, sollen die hauptsächlichsten Farbreaktionen hier aufgeführt werden.

Nach Herzfeld zeigt Pinolin Gelbgrünfärbung, wenn es mit einer wäßrigen Lösung von schwefliger Säure geschüttelt wird. Dieselbe Reaktion wird aber auch durch Kienöl hervorgerufen.

Um einen Zusatz von Pinolin zum Terpentinöl nachzuweisen, fraktioniert man nach Valenta[1]) das Öl und verwendet die unter 160° übergehenden Anteile zu folgenden Reaktionen:

Sie geben, mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure versetzt, eine intensiv grüne Färbung; ferner zeigen diese Fraktionen, wenn man 1 Teil mit 1 bis 2 Teilen einer 6%igen Lösung von Jod in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff versetzt und im Wasserbade oder vorsichtig über der Flamme eines Bunsenbrenners erwärmt, intensiv grüne bis olivgrüne Färbungen.

Zum Nachweis von Harzessenz (Pinolin), insbesondere ihrer bis 170° siedenden Anteile („Terpentinessenz") und ihrer Unterscheidung von ähnlichen Ölen, wie Terpentinöl, Kienöl, Campheröl oder Mineralöl, empfiehlt Grimaldi[2]) eine Farbreaktion, die auf der charakteristischen Grünfärbung beruht, die die Harzessenz oder ihre Fraktionen mit Zinn und konzentrierter Salzsäure geben.

Zur Ausführung werden von 100 g der zu untersuchenden Substanz anfänglich fünfmal 3 ccm abdestilliert, dann werden Fraktionen von 5 zu 5°, bis 170° aufgefangen. Je 3 ccm sämtlicher Anteile werden ohne Umschwenken mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt und ein reiskorngroßes Stückchen metallischen Zinns hinzugefügt, das Ganze im kochenden Wasserbad erhitzt, nach 5 Minuten umgeschüttelt und dann wieder 5 Minuten erhitzt. Je nach dem Gehalt an Harzessenz oder einem niedriger siedenden Körper gleichen Ursprungs entsteht mehr oder weniger schnell eine intensiv smaragdgrüne Färbung; ist die Reaktion schwächer, so ist es zu empfehlen, eine größere Menge Öl, etwa 200 bis 400 ccm, zur Untersuchung zu verwenden, die ersten Anteile in Fraktionen von je 30 ccm aufzufangen und erst diese, wie oben angegeben, weiter zu fraktionieren. Die andern Öle, Terpentin-, Kien-, Campher- und Mineralöl, geben mit Zinn und konzentrierter Salzsäure zwischen Strohgelb und Bräunlich schwankende Farben. Durch diese Reaktion sollen sich 5% Harzessenz in Gemischen mit Terpentinöl und 10% in Gemischen mit Kienöl erkennen lassen.

Diese Reaktion wird von Marcusson[3]) als brauchbar empfohlen.

---

[1]) Chem.-Ztg. **29** (1905), 807.

[2]) Ebenda **31** (1907), 1145.

[3]) Ebenda **33** (1909), 966.

Die Halphensche Reaktion, die Gelbgrünfärbung von Harzessenz nach dem Einleiten von Bromdämpfen in eine Tetrachlorkohlenstofflösung der Substanz bei Gegenwart von Phenol, wird nach Grimaldi[1]) ebenfalls bei Fraktionen des fraglichen Öls angewandt, die aber erst in sechs Anteilen von je 1 ccm, dann (wie auf S. 55) von 5 zu 5° aufgefangen werden. In pinolinhaltigen Ölen tritt eine zwischen Citronengelb und Saftgelb schwankende Färbung auf, die nach wenigen Minuten in Grün umschlägt und mit der Zeit bis zum Malachitgrün nachdunkeln kann. Die Färbung ist sehr intensiv und tritt schon mit einem einzigen Tropfen Öl auf; Gegenwart von Alkohol oder Wasser stört das Gelingen nicht. Terpentinöl gibt mit dem genannten Reagens überhaupt keine Färbung, Kienöl, Harzöl, Campheröl usw. eine zwischen Rot und Violett die Mitte haltende Farbe.

Grimaldi führt die Reaktion wie folgt aus:

In ein weißes Porzellanschälchen von 4 cm Durchmesser gibt man einen Tropfen der zu untersuchenden Substanz und 2 ccm eines Gemisches aus 1 ccm kristallisiertem, geschmolzenem Phenol und 2 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Dann werden mittels Gummiballes aus einem besonderen, von Grimaldi angegebenen Glasapparat, der mit einer Lösung von 3 ccm Brom in 12 ccm Tetrachlorkohlenstoff beschickt ist, Bromdämpfe über das Schälchen gedrückt. Letzteres geschieht mit Hilfe einer an die Bromflasche angeschmolzenen trichterartigen Stürze, die sich eng an den Rand der Schale anschließt und so für gleichmäßige Verteilung der Dämpfe sorgt. Man läßt die Dämpfe solange einwirken, bis an den Wänden der Schale und auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Gelbfärbung auftritt, deren Tönung zwischen Citronen- und Saftgelb schwankt. Harzessenz vom Sdp. 170° gibt bei dieser Behandlung eine Gelbfärbung, die sehr bald in Grün bis Malachitgrün umschlägt; je nach dem Gehalt des untersuchten Öls an Harzessenz dauert das Auftreten dieser Grünfärbung verschieden lange, so daß bei schwächerer Reaktion eine größere Menge Material, ähnlich wie bei der vorher beschriebenen Farbreaktion, verarbeitet werden muß, die man zuerst in Anteilen von 20 ccm, dann bei der wiederholten Fraktionierung in Anteilen von 1 ccm auffängt.

Wie auf S. 28 unter „Säuregehalt“ bereits erwähnt, gehen bei der Destillation des Terpentinöls im großen fast stets kleine Mengen Harzöl mit über. Dies ist bei primitiver Destillationsweise nicht zu vermeiden, weshalb ein mäßiger Gehalt an Harzöl geduldet werden muß.

Der Nachweis anormaler Mengen Harzöl geschieht nach einer

---

[1]) Chem.-Ztg. **31** (1907), 1145; **34** (1910), 721.

von Vèzes[1]) angegebenen Methode, die auf der refraktometrischen Prüfung des in 5 gleiche Fraktionen zerlegten Terpentinöls beruht. Diese Untersuchungsweise gibt gleichzeitig Aufschluß über die Gegenwart direkter Verfälschungsmittel („adultérants anormaux"), wie Petroleumkohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff u. a.

Ausführung: 250 ccm Terpentinöl werden durch fraktionierte Destillation in fünf Teile zu je 50 ccm zerlegt, wovon vier Destillate sind, während der Destillationsrückstand die fünfte Fraktion bildet. Berücksichtigt man, daß der Siedepunkt der Verfälschungsmittel von dem des Terpentinöls verschieden ist, so kann man die mittlere Fraktion 3 als reines Öl betrachten, wogegen die Verfälschungsmittel in den äußersten Fraktionen zu finden sind. Man bestimmt unter gleichen physikalischen Bedingungen die Brechungsindices n_1, n_3 und n_5 der Fraktionen 1, 3 und 5 und schließt aus den Differenzen der gefundenen Werte, von denen $n_3 - n_1$ mit δ und $n_5 - n_3$ mit Δ bezeichnet werden, auf die Reinheit des Öles. Es hat sich durch systematisches Studium von δ und Δ an Gemischen von rektifiziertem Terpentinöl mit den praktisch möglichen Verfälschungsmitteln ergeben, daß bei ausschließlicher Anwesenheit von normalen Verunreinigungen δ ziemlich unverändert (ähnlich wie bei rektifiziertem Öl $0{,}0000 < \delta < 0{,}0010$) bleibt, während Δ mit dem Prozentgehalt X des Zusatzes wächst, und zwar entspricht diese Zunahme der Formel $\Delta = 0{,}0032 + 0{,}0037\ X$ (X = % Harzöl + Kolophonium). Durch Bestimmung der Säurezahl A ergibt sich der Prozentgehalt an Kolophonium C aus der Gleichung $C = \frac{A}{1{,}7}$, sodaß man aus der Differenz X—C den Prozentgehalt an Harzöl ersieht. Der Zusatz von Verfälschungsmitteln macht sich besonders durch Erniedrigung des Siedepunktes und durch die beträchtlich veränderten Differenzen δ und Δ bemerkbar. Reines Terpentinöl muß folgenden Anforderungen genügen:

δ soll sein zwischen 0,0000 und 0,0010,

$\Delta < 0{,}0125$ (entspr. 2,5 % normalen Verunreinigungen),

NACHWEIS VON KIENÖL. Der Nachweis des Kienöls im Terpentinöl wird meist dadurch geführt, daß man die durch die trockne Destillation in das Kienöl gelangten Nebenprodukte durch Farbreaktionen kenntlich macht. Ein solches Verfahren führt nicht zum Ziel, wenn die übelriechenden Nebenprodukte durch sorgfältige Behandlung mit Chemikalien, worauf eine ganze

[1]) Bull. Soc. chim. III. 29 (1903), 896.

[2]) In der angeführten Abhandlung heißt es $A < 1{,}0$. Der zulässige Säuregehalt A ist später von Vèzes (Sur la définition de l'essence de térébenthine commercialement pure. Bordeaux 1910, S. 9) auf 1,5 erhöht worden.

Anzahl Patente[1]) erteilt ist, entfernt sind. Ein Erkennen der Verfälschung mit Kienöl ist nur dann möglich, wenn die physikalischen Eigenschaften des Gemisches stark verändert werden oder die chemische Zusammensetzung (vgl. Kienöl S. 160) erheblich von der des Terpentinöls abweicht.

Da Kienöl überwiegend aus höher siedenden Terpenen besteht, so wird durch seinen Zusatz die Siedetemperatur des Terpentinöls erhöht. Das spezifische Gewicht wird durch Kienöl nur unwesentlich nach oben beeinflußt. Der Brechungsindex ist ebenfalls etwas höher. Das Drehungsvermögen gibt bei der Beurteilung keinen Anhalt.

In Bezug auf die Farbreaktionen ist zu bemerken, daß sich in vielen Fällen Campherölfraktionen, verharztes Terpentinöl, Harzessenzen und Harzöle ähnlich wie Kienöl verhalten, was nicht zu verwundern ist, da sowohl im Kienöl wie in den Harzdestillaten die Produkte der trocknen Destillation des Terpentins enthalten sind.

Die Herzfeldsche Probe[2]) mit schwefliger Säure wird wie folgt ausgeführt:

Man schüttelt das betreffende Öl in einem Reagensglase mit dem gleichen Volumen einer Lösung von schwefliger Säure; bei Gegenwart von Kienöl färbt sich die Ölschicht gelblichgrün. Angeblich kann man auf diese Weise noch einen Zusatz von 10 % Kienöl zu Terpentinöl erkennen. Harzessenz, leichtes Campheröl ebenso wie altes Terpentinöl geben aber gelegentlich dieselbe Reaktion. Wolff[3]) hat die Herzfeldsche Probe so abgeändert, daß er das Terpentinöl nicht mit wäßriger schwefliger Säure schüttelt, sondern mit einer 10 %igen wäßrigen Lösung von Natriumsulfit unter gleichzeitigem Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure.

Ein anderer Nachweis von Kienöl im Terpentinöl wird ebenfalls von Herzfeld empfohlen.

Man übergießt ein Stückchen Kalihydrat mit dem zu prüfenden Öl, wobei sich Kienöl durch eine sehr bald eintretende Braunfärbung des Kali-

---

[1]) Die bis 1918 bekannt gewordenen Verfahren hat Dahse in der Deutschen Parf.-Ztg. 4 (1918), 100 zusammengestellt. Von den inzwischen zur Veredlung des Kienöls erteilten Patenten seien folgende genannt: D. R. P. 365806 (Tetralin G. m. b. H.) und D. R. P. 370094 (Arldt), Hydrierung. — Amerik. Pat. 1463122 (Logan), Leiten der Dämpfe bei 225 bis 350° über einen $CuCl_2$-Katalysator. — D. R. P. 385073 (Teupel), Waschen mit starker Salzsäure. — Amerik. Pat. 1593030 (The Newport Co.), Erhitzen mit einer Mineralsäure.

[2]) Zeitschr. f. öff. Chem. **10** (1904), 382; Chem. Zentralbl. **1904**, II. 1770.

[3]) Pharm. Ztg. **58** (1913), 288.

hydrats zu erkennen gibt. H. Wolff[1]) hat diese Prüfungsart in der Weise modifiziert, daß er 0,5 bis 1 ccm Kalilauge (d 1,3) mit dem Öl schüttelt, die Mischung 2 bis 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann noch zur Trennung der Emulsion 3 ccm Wasser zusetzt. Kienöl ruft Braunfärbung der wäßrigen Schicht hervor, Terpentinöl gar keine oder nur geringe Färbung.

Wolff gibt noch zwei weitere Kienölreaktionen an:

5 ccm Öl werden mit 5 Tropfen Nitrobenzol aufgekocht und nach Zusatz von 2 ccm 25 %iger Salzsäure nochmals 10 Sekunden lang im Sieden erhalten. Kienöl färbt sich dabei braun, die Salzsäure braun bis schwarz (Lyons Reaktion mit konz. Salzsäure). Terpentinöl gibt viel hellere Färbungen.

Fügt man zu einer Mischung von je 4 ccm Eisenchloridlösung (1:2500) und Ferricyankaliumlösung (1:500) 3 bis 5 Tropfen des zu prüfenden Öls und schüttelt das Ganze kräftig durch, so verursacht Kienöl nach wenigen Sekunden, bei geringen Mengen nach 2 bis 3 Minuten, eine intensive Blaufärbung oder auch einen Niederschlag von Berlinerblau. Innerhalb dieser Zeit tritt bei reinen Terpentinölen nur eine geringe Grünfärbung oder höchstens an der Grenzfläche von wäßriger Lösung und Öl eine geringe Blaufärbung auf, die aber auch von Ungeübten sofort richtig gedeutet werden kann. Zur Sicherheit empfiehlt Wolff, stets eine Gegenprobe mit reinem und verschnittenem Terpentinöl anzustellen.

Piest[2]) schlägt für den gleichen Zweck folgende Reaktion vor:

5 ccm Essigsäureanhydrid werden mit 5 ccm Terpentinöl im Reagensglas geschüttelt und dann unter Schütteln und Kühlen mit 10 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach dem vollständigen Abkühlen fügt man nochmals unter Schütteln 5 Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu, wobei sich die Flüssigkeit wieder erwärmt und eine klare Lösung entsteht. Terpentinöl bleibt dabei wasserhell, Kienöl wird schwarz. Alte Terpentinöle sollen in allen Fällen erst vor der Prüfung destilliert werden.

Eine von Valenta[3]) angegebene Prüfungsweise ist die folgende:

Wenn man gleiche Volumina 1 %iger Goldchloridlösung und Terpentinöl in einer Proberöhre schüttelt, ins Wasserbad bringt, eine Minute darin erhitzt, dann die Proberöhre herausnimmt und schüttelt, so zeigen reine Terpentinöle nur in der Ölschicht eine Ausscheidung von Gold. Die Lösung selbst wird nicht entfärbt. Die Öle der Kienölgruppe, ob raffiniert oder nicht, desgleichen Pinolin entfärben die Goldlösung vollkommen; bei Pinolin tritt diese Entfärbung am schnellsten ein.

Über die sich stark widersprechenden Angaben über Farbreaktionen, die Utz bei Verwendung von offizineller Zinnchlorürlösung mit Terpentinölen, Kienöl und Campheröl erhielt, siehe Chem. Zentralbl. **1905**, I. 1673; **1912**, II. 872.

[1]) Farbenztg. **17** (1911), 21, 78; Chem.-Ztg. Repert. **36** (1912), 64; Zeitschr. f. angew. Chem. **36** (1923), 233.

[2]) Chem.-Ztg. **36** (1912), 198.

[3]) Ebenda **29** (1905), 807.

Zur Unterscheidung von Terpentinöl und Kienöl empfiehlt Leuchter[1]) Reaktionen mit Phloroglucin und Nitrobenzaldehyd. Terpentinöl nimmt mit einer Lösung von Phloroglucin in einer Mischung von verdünntem Alkohol, Glycerin und Salzsäure eine hellgelbliche Färbung an, Kienöl wird dabei rosa bis rubinrot. Mit einer Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in wäßrig-alkoholischer, etwa 2%iger Natronlauge färbt sich Terpentinöl hellgelb und Kienöl gelbbraun bis schwarz.

Durch diese Reaktionen soll es auch bis zu einem gewissen Grade möglich sein, zu unterscheiden, ob einem Terpentinöl Kienöl oder sog. Zelluloseöl zugesetzt ist, da letzteres die Reaktionen nur schwach oder gar nicht gibt. Die Nitrobenzaldehydreaktion soll bei Kienölen selten versagen.

Das auf S. 51 beschriebene Quecksilberacetatverfahren gibt nach Salvaterra[2]) bei Kienölen durchschnittlich 10% Abscheidung im Wasserdampfdestillat.

NACHWEIS VERSCHIEDENER KOHLENWASSERSTOFFE. Benzol und Homologe, Solventnaphtha, Schwerbenzol, alle diese Zusätze erniedrigen die Bromzahl (normal 220 bis 240) des Terpentinöls. Nach Herzfeld[3]) erkennt man solche Zusätze durch Behandeln von 10 ccm Öl mit 40 ccm konz. Schwefelsäure unter Wasserkühlung. Reine Öle sollen hierbei bis auf 1 ccm in Lösung gehen; bleibt ein größerer Rückstand, der aber bei nachfolgendem Schütteln mit rauchender Schwefelsäure fast völlig in Lösung geht, so soll die Gegenwart von Benzolkohlenwasserstoffen sehr wahrscheinlich sein. Nach Marcusson[4]) ist diese Methode sehr unscharf. In der Kälte werden allerdings Benzol und seine nächsten Homologen von konzentrierter Säure wenig angegriffen, doch tritt bei Anwesenheit größerer Mengen Terpentinöl leicht vollständige Sulfonierung ein, so daß keine größere Abscheidung als bei manchen reinen Ölen zurückbleibt. Herzfeld[5]) hält jedoch sein Verfahren für brauchbar, wenn man für gute Kühlung sorgt und weniger Schwefelsäure anwendet. Demgegenüber bleibt Marcusson[6]) bei nochmaliger Nachprüfung

---

[1]) Chem. Rev. üb. d. Fett- u. Harz-Industrie **19** (1912), 143; Pharm. Zentralh. **54** (1913), 177.

[2]) Chem.-Ztg. **45** (1921), 133, 150, 158.

[3]) Zeitschr. f. öff. Chem. **9** (1903), 454; Chem. Zentralbl. **1904**, I. 548.

[4]) Chem.-Ztg. **33** (1909), 966.

[5]) Ebenda **33** (1909), 1081; **34** (1910), 885.

[6]) Ebenda **34** (1910), 285.

auf seinem Urteil bestehen. Die abweichenden Meinungen über die Brauchbarkeit der Schwefelsäuremethode dürften sich vielleicht auch hier (vgl. S. 49) dadurch erklären, daß von den verschiedenen Analytikern verschieden starke Schwefelsäure bei ihren Versuchen verwendet wurde.

Als beste Methode zum Nachweis von Benzolkohlenwasserstoffen empfiehlt Marcusson[1]) das auf S. 47 beschriebene Salpetersäureverfahren, und zwar dient zur Prüfung auf Benzol, Toluol und Xylol etc. die bei dieser Bestimmung erhaltene salpetersaure Lösung, in der sich etwa vorhandene Benzolkohlenwasserstoffe als Nitroverbindungen wiederfinden.

„Man gießt diese salpetersaure Lösung in einen mit 150 ccm Wasser beschickten $^1/_2$ l-Meßkolben, dessen Hals eine 10 ccm umfassende Teilung (in $^1/_{10}$ ccm) aufweist, und erwärmt $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade, um die Reaktionsprodukte des Terpentinöls möglichst vollkommen in wasserlösliche Form überzuführen. Nach dem Erkalten läßt man einige Stunden, nötigenfalls über Nacht, zur Klärung der Flüssigkeit stehen. Haben sich dann am Boden oder an der Oberfläche der Flüssigkeit schwere rotbraune Öltröpfchen (Nitroverbindungen) ausgeschieden, so waren Benzolkohlenwasserstoffe zugegen. Bemerkt man dagegen nur geringe harzige Massen, welche in der Regel an der Oberfläche schwimmen, so liegt ein Verdacht auf Gegenwart von Benzolkohlenwasserstoffen nicht vor.

Zur annähernd quantitativen Bestimmung der Benzolkohlenwasserstoffe versetzt man das Reaktionsgemisch mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,6, bis die öligen Nitrokörper, infolge Vergrößerung des spezifischen Gewichts der wäßrigen Flüssigkeit, völlig an die Oberfläche getrieben und in den graduierten Teil des Meßkolbens gedrängt werden. Hier wird ihr Rauminhalt abgelesen; er bietet ohne weiteres ein Maß für den Gehalt der Probe an Benzolkohlenwasserstoffen."

Marcusson[2]) hat systematisch untersucht, welchen Einfluß Zusätze von 10% der verschiedenen Benzolkohlenwasserstoffe auf die Brechung des Terpentinöls haben, und inwieweit sich dieser Einfluß auch bei den einzelnen Fraktionen dieser Gemische äußert. Während bei reinen Ölen die Brechung der einzelnen Anteile stetig langsam ansteigt, findet bei den mit 10% Benzolverbindungen versetzten Ölen ein mehr oder weniger scharf ausgeprägtes Abfallen der Brechung statt, dem nur bei Solventnaphtha zum Schluß ein starker Anstieg folgt.

[1]) Chem.-Ztg. **36** (1912), 413, 421.

[2]) Ebenda **33** (1909), 967.

Die bisherigen Vorschriften zur Bestimmung von Steinkohlenteerölen, wie Toluol, Xylol und Solventnaphtha im Terpentinöl sind nach Grotlisch und Smith[1]) nicht zuverlässig, besonders wenn es sich um kleinere Mengen der Verfälschungen handelt. Deshalb haben sie ein neues Verfahren ausgearbeitet, nach dem man das Terpentinöl zunächst mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Das entstehende Pinenhydrochlorid wird von der übrigen Flüssigkeit getrennt, die man hierauf unter vermindertem Druck destilliert. Die unveränderten Steinkohlenteeröle gehen mit dem ersten Teil des Destillates über. Diese werden mit rauchender Schwefelsäure sulfuriert und der Dampfdestillation unterworfen. War unverfälschtes Terpentinöl vorhanden, so erhält man nur eine geringe Menge dunkelgelben, unangenehm riechenden ätherischen Öles vom Brechungsindex n_{D20° wenig über 1,500. Bei Gegenwart eines Mineralöls destilliert ein fast farbloses, nach Mineralöl riechendes Produkt über vom Brechungsindex unter 1,500, gewöhnlich unter 1,4800. Waren Steinkohlenteeröle zugegen, so werden sie als solche durchschnittlich zu etwa 45 % wiedergewonnen. Ihre wirklich vorhandene Menge erfährt man demnach, wenn man das Analysenergebnis mit dem Faktor 2,2 multipliziert. — Die verwendete Schwefelsäure muß immer dieselbe Konzentration haben und 3 bis 4 % Schwefelsäureanhydrid enthalten, sonst werden keine übereinstimmenden Resultate erzielt. Für Kienöl ist diese Methode nur anwendbar, wenn die Verfälschungen mehr als 4 % betragen, da oft kleine Mengen von Benzolkohlenwasserstoffen als normale Bestandteile in diesem Öl vorkommen.

Eine Methode, nach der Verfälschungen von Terpentinöl mit Benzol annähernd quantitativ bestimmt werden können, haben J. Pritzker und R. Jungkunz[2]) ausgearbeitet. Das Verfahren beruht auf der 1903 von K. A. Hofmann und F. Höchtlen gemachten Beobachtung, daß ammoniakalische Nickelcyanürlösungen mit Benzol oder benzolhaltigen Substanzen eine amorphe Verbindung der Formel $Ni(CN)_2NH_3C_6H_6$ abscheiden. Der bläulich weiße Körper, dessen Zusammensetzung immer konstant ist, hält bei Zimmertemperatur das Benzol so fest, daß auch bei

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry 13 (1921), 792.
[2]) Chem.-Ztg. 48 (1924), 455.

längerem Verweilen über Schwefelsäure kein Verlust eintritt. — Phenol, Anilin, Pyridin, Pyrrol, Thiophen und Furfuran geben mit Nickelcyanürammoniaklösung ebenfalls Niederschläge, die mit denen aus Benzol Ähnlichkeit haben.

Zur Ausführung der Untersuchung dient eine nach besonderer Vorschrift herzustellende ammoniakalische Nickelcyanürlösung, die mit der Probe 5 Minuten lang kräftig geschüttelt wird. Aus dem Gewicht des entstehenden und über Schwefelsäure getrockneten Niederschlages (Mol. Gew. 205,8), dessen Zusammensetzung gegebenenfalls durch die Elementaranalyse festzustellen ist, errechnet man den gesuchten Benzolgehalt. — In Mischungen von Terpentinöl mit 5 bis 50% Benzol fanden Pritzker und Jungkunz um 5 bis 7% zu niedrige Werte für Benzol. Demnach gibt die Methode, deren Genauigkeit sich nicht weiter verbessern ließ, nur den Mindestzusatz von Benzol im Terpentinöl an.

Tetrachlorkohlenstoff, der wegen seiner höheren Dichte zum Verdecken des Benzinzusatzes zugesetzt wird, läßt sich nach Marcusson leicht durch die Beilsteinsche Kupferprobe nachweisen, auch durch die Abscheidung von Chlorkalium beim Kochen mit alkoholischem Kali sowie durch Fraktionierung. Zur quantitativen Bestimmung, neben Terpentinöl und Benzin, soll man den Chlorgehalt der Mischung nach Carius bestimmen; reiner Tetrachlorkohlenstoff enthält 92,2% Cl.

NACHWEIS VERSCHIEDENER VERFÄLSCHUNGEN MIT HILFE DES THERMOTERPENTINOMETERS. Mit Hilfe eines von Tortelli[1]) konstruierten, Thermoterpentinometer genannten Apparates hat R. Massy[2]) eingehende Untersuchungen über den Nachweis von Petroleum im französischen Terpentinöl[3]) angestellt. Das Verfahren lehnt sich an die bekannte Maumenésche Schwefelsäureprobe an[4]), die bei der Untersuchung der fetten Öle in Anwendung kommt. Es beruht auf der Messung der Temperaturerhöhung, die eintritt, wenn man Schwefelsäure (d_{15° 1,722) zu dem fraglichen Terpentinöl unter Umrühren zusetzt. Die Temperaturdifferenz

[1]) Revue de Chim. industrielle **23** (1912), 203. (Über die Konstruktion des Apparates vgl. Boll. Chim. Farm. **43**, 193; Chem. Zentralbl. **1904**, I. 1424.)

[2]) Journ. de Pharm. et Chim. VII. **6** (1912), 484. Ausführlicher hat Massy den Gegenstand in einer Broschüre behandelt, die unter dem Titel „A la recherche d'un procédé simple d'essai de l'essence de térébenthine" in Bordeaux 1913 erschienen ist.

[3]) Ähnliche Versuche hat auch Marcille [Bull. Soc. chim. IV. **11** (1912), 762] angestellt.

[4]) Compt. rend. **92** (1881), 721.

heißt der „Thermoterpentingrad“, der nach Tortelli bei guten Terpentinölen zwischen 100 und 105° liegen soll, wenn man je 10 ccm Schwefelsäure und Terpentinöl anwendet. Im Gegensatz zu Tortelli führt Massy die Probe nicht mit dem Rohöl aus, sondern mit einer Fraktion, und zwar destilliert er von 25 ccm 20 ccm ab, mit denen dann die Probe angestellt wird. Die Thermoterpentingrade von 15 Proben guten französischen Terpentinöls lagen zwischen 96,2 und 100,6°. Zusätze von Lampenöl, rektifiziertem Mineralöl, White spirit, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol erniedrigen den Thermoterpentingrad, während etwa vorhandenes Kolophonium und schweres Mineralöl darauf ohne Einfluß sind, da sie im Destillationsrückstand verbleiben.

Die Bestimmung der Thermozahl des Terpentinöls mit Hilfe des Thermoleometers von Tortelli wird von C. Grimaldi und L. Prussia[1]) in einer etwas abgeänderten Form empfohlen.

Um eine gleichmäßigere Wärmeentwicklung beim Vermischen des Terpentinöls mit der Schwefelsäure zu erzielen, verdünnen sie die Säure mit Isoamylalkohol, der gleichzeitig als Lösungsmittel für das Terpentinöl dient. Man stellt die als Reagens dienende Lösung her, indem man aus einer Bürette 1 Teil Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 in 7,5 Volumteile gekühlten Isoamylalkohol eintropfen läßt.

Für den Versuch läßt man aus einer Pipette 20 ccm Terpentinöl in das Tortellische Vakuumgefäß einfließen, stellt mit einem Flügelthermometer dessen Anfangstemperatur fest und läßt dann 10 ccm des frisch hergestellten Reagens in das Öl eintropfen. Man rührt von Zeit zu Zeit gut um, bis die Mischung gleichmäßig ist und die Höchsttemperatur erreicht hat, d. h. bis die Temperatur auch bei weiterem Umrühren wieder zu sinken beginnt. Der Unterschied zwischen der höchsten beobachteten und der Anfangstemperatur stellt die Thermozahl dar. Nach diesem Verfahren wurde bei einer Reihe von Terpentinölen verschiedener Herkunft (französisches, spanisches, portugiesisches, österreichisches, griechisches und amerikanisches) eine Thermozahl zwischen 77 und 85,7 ermittelt. Etwas niedrigere Zahlen werden nach der Destillation der Öle über Kalk erhalten (76,7 bis 83,4), oder wenn man sie über metallischem Natrium destilliert. Dagegen zeigten veränderte oder schlecht konservierte Öle eine erhöhte Thermozahl, und zwar war sie am höchsten bei den sogenannten ozonisierten Ölen. Der Wert lag bei einigen oberhalb 100. Nach der Destillation über metallischem Natrium nehmen die veränderten Öle die Thermozahl des ursprünglichen Öls wieder an.

Die Thermozahlen der üblichen Verfälschungsmittel, wie Kienöl, Pinolin, Harzessenzen, Petroleum- und Teeröldestillate lagen alle erheblich niedriger. Ob sich indessen die Bestimmung der Thermozahl zum Nachweis von Verfälschungsmitteln in Terpentinölen als brauchbar erweist, bleibt abzuwarten.

[1]) Chem.-Ztg. 37 (1913), 657.

Produktion und Handel. Die Gesamtproduktion der drei Hauptexportländer für Terpentinöl werden von dem bekannten Terpentinsachverständigen G. Dupont[1]) in Bordeaux wie folgt angegeben:

Jahre	Gesamtproduktion (in Millionen Litern)	Vereinigte Staaten von Amerika	Frankreich	Spanien
1910 bis 1913	197	127 = 64,1 %	29 = 14,7 %	
1915 bis 1918	135	95 = 70,9 %	20 = 14,7 %	6 bis 7 = 4,8 %
1919 bis 1920	143,85	92 = 64,2 %	35,5 = 24,6 %	

Als Einfuhrländer kommen hauptsächlich England, Deutschland und Holland in Betracht.

Wie aus der obigen Zusammenstellung hervorgeht, nehmen in bezug auf Bedeutung und Wert der Produktion des Terpentinöls die Vereinigten Staaten von Nordamerika den ersten Rang ein.

Erzeugung an Terpentinöl in Fässern (barrels) zu 50 Gallonen (= rund 190 l oder 165 kg):

Jahr . . .	1905	1910	1919/20	1922/23	1924/25	1925/26	1926/27
Anzahl .	613000	555000	366000	458000	521000	478000	510000
Wert ($)	15170000	17680000	—	—	—	—	—

Ausfuhr an Terpentinöl in Fässern zu 50 Gallonen:

Jahr . . .	1905	1910	1913	1923	1924	1925	1926
Anzahl .	317000	285000	420000	229000	230000	231000	255900
Wert ($)	8902101	9627428	—	12303809	10105015	11346464	—

Vor 50 bis 60 Jahren kamen für die Terpentinölgewinnung und -Ausfuhr nur die Staaten Nord- und Südcarolina in Betracht. Seitdem aber hat sich die Industrie, nach Erschöpfung der Bäume in diesen Staaten, immer mehr nach Süden gewandt. So hat z. B. der ehemals bedeutende Ausfuhrplatz Charleston in Südcarolina ganz aufgehört Terpentinöl zu verschiffen und hat das Geschäft den Häfen Savannah, Brunswick (beide in Georgia), Jacksonville, Pensacola (beide in Florida) und Mobile (Alabama) überlassen müssen. Savannah ist der erste und bedeutendste Weltmarkt für Terpentinöl; hier sammeln sich alle Nachrichten über Produktion, Anfuhren, Verschiffungen und Verbrauch, und hier wird der jeweilige Weltpreis für Terpentinöl (in Cents pro Gallone) festgesetzt. Savannah verschifft aber nicht mehr, wie früher, die reichliche Hälfte alles ausgeführten Öls, sondern viel

[1]) G. Dupont, Les essences de térébenthine, Paris 1926.

weniger. Der Grund ist der, daß, nachdem die früher für unerschöpflich angesehenen Wälder des Staates Georgia in ihrem Ertrage zurückgegangen waren, sich die Industrie weiter südwärts wandte, wo in den Staaten Florida, Alabama, Mississippi, Louisiana und Texas die Terpentingewinnung einen größeren Umfang angenommen hat. Auch sind Versuche unternommen worden, die fast unberührten Kiefernwälder der westlichen Staaten, namentlich Arizonas, auszubeuten, wozu die Forstverwaltung der Bundesregierung die ersten Schritte getan hat. Ferner haben sich private Unternehmer in den letzten Jahren mit der Terpentinölgewinnung in Mexiko (siehe S. 109) befaßt, doch ist auch hier die Industrie noch in den Anfängen.

Die Produktionsziffern (barrels zu 50 Gallonen) der einzelnen Staaten in den Jahren 1924/25 und 1925/26 sind folgende:

	1924/25	1925/26
Alabama	36745	31114
Florida	183109	172981
Georgia	198640	206035
Mississippi und Ostlouisiana	49025	17976
Westlouisiana und Texas	44926	40309
Nord- und Südcarolina	9000	10000

In den letzten Jahren hatte die amerikanische Produktion an Naval Stores (Terpentinöl, Kolophonium, Teer und Pech)[1]) einen Wert von etwa 40 Millionen $ bei einem Inlandsverbrauch im Werte von etwa 15 Millionen $; hieraus ergibt sich die Bedeutung der Ausfuhr für die Industrie.

Seit 1770 ist der Gesamtausfuhrwert von Naval Stores von 144000 $ auf 24569931 $ im Jahre 1924 gestiegen. Diese große Zunahme ist auf Terpentinöl und Kolophonium zurückzuführen. Die Ausfuhr von Holzteer und Pech hingegen betrug 1924 nur 51241 barrels gegen 91189 barrels im Jahre 1770.

Das beste Absatzgebiet für die amerikanischen Erzeugnisse ist Europa; im Jahre 1924 gingen von der gesamten Terpentinölausfuhr von 11510154 Gallonen 8986107 Gallonen oder 78 % nach Europa, und von der Kolophoniumausfuhr von 1452387 barrels 927207 barrels oder 64 %. Im besonderen sind unter den europäischen Ländern England und Deutschland die besten Abnehmer; beide zusammen nehmen 45 % von der Kolophoniumausfuhr auf, und 50 % der Terpentinölausfuhr gehen nach England

[1]) Über die Geschichte der Naval Stores s. Bd. I, S. 103.

allein. Vor dem Kriege war Deutschland der beste Kunde für amerikanische Naval Stores. Jetzt steht England wieder an erster Stelle.

Eine Übersicht über die Ausfuhr von Terpentinöl nach den einzelnen Ländern während der Jahre 1921 bis 1924 und 1913 gibt die folgende Tabelle:

Ausfuhr von Terpentinöl aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika.

Einfuhrland	1913	1921	1922	1923	1924
	in 1000 Gallonen				
England	6972,3	4220,1	4857,1	6112,7	6433,5
Deutschland	3849,2	1032,7	571,5	821,5	938,1
Holland	4242,3	863,4	572,4	918,1	927,8
Kanada	1039,8	952,5	1021,4	851,5	884,0
Australien	548,5	338,2	724,3	652,3	472,7
Belgien	1872,9	802,5	327,0	470,5	465,7
Argentinien	550,5	273,3	381,5	537,5	361,9
Schottland	460,0	191,8	145,9	234,6	203,9
Brasilien	356,7	155,8	159,7	138,5	195,2
Neuseeland	137,9	45,3	78,9	75,5	89,5
Japan	66,0	65,5	64,9	55,2	76,3
Chile	131,0	1,0	71,6	138,0	73,2
Cuba	76,7	58,0	48,0	44,4	62,8
Uruguay	58,6	38,7	44,0	47,6	53,7
Britisch-Südafrika	136,1	58,1	63,4	116,7	52,2
Gesamtausfuhr:	21040	9268	9369	11784	11510

Die bedeutendsten europäischen Märkte für amerikanisches Terpentinöl sind London und Hamburg; an dritter Stelle kam vor dem Weltkriege Antwerpen, das aber seinen Platz an Rotterdam hat abtreten müssen, das hauptsächlich das westliche Deutschland mit Terpentinöl versorgt.

Von wesentlich geringerer Bedeutung für den Weltverbrauch ist die Gewinnung von Terpentinöl in Frankreich; immerhin ist sie aber bedeutend genug, um den Bedarf des Landes selbst vollständig und allein zu decken und sogar etwa ein Drittel der Produktion auszuführen.

Ihren Sitz hat die Industrie in den Departements Landes, Gironde, Lot-et-Garonne und Charente-et-Dordogne. Die Hauptmärkte sind Dax und Bordeaux. Die Ausfuhr erfolgt über Bordeaux und Bayonne.

Über die in Frankreich erzeugten und von dort ausgeführten Mengen Terpentinöl gibt die folgende Aufstellung[1]) Auskunft:

	Jährliche Produktion	Ausfuhr
1908 bis 1914	25000 t	10900 t
1915 „ 1918	17200 „	3030 „
1919	25000 „	6800 „
1920	35600 „	11900 „
1922	—	9104 „
1923	25000 „	9030 „
1924	—	8829 „
1925	—	11045 „[2])
1926	—	8452 „

Die Hauptabnehmer[1]) waren:

	1908 bis 1914 (durchschnittlich)	1920	1924
England	1430 t	4414 t	697 t
Deutschland	3460 „	601 „	700 „
Bulgarien	400 „	1641 „	133 „
Schweiz	2800 „	1135 „	2504 „
Holland	—	1709 „	729 „
Italien	1550 „	1161 „	1751 „
Belgien	—	—	989 „

Von sonstigen Ländern, die für den Welthandel bedeutsame Mengen von Terpentinöl herstellen, ist Spanien hervorzuheben. Die Produktion hat dort ihren Sitz an der Nordküste des Reiches in Bilbao und ruht in den Händen der Union resinera española. Den Geschäftsberichten dieser Aktiengesellschaft[3]) sind folgende Zahlen über Produktion und Verkauf von Terpentinöl entnommen:

Produktion von Terpentinöl.

1905	12214 t	1917	4599 t
1906	4204 „	1918	4101 „
1909	4552 „	1919	3647 „
1910	4728 „	1922/23	3046 „
1915	4331 „	1923/24	3153 „
1916	4868 „	1927	9270 „[4])

Auf dem Weltmarkt ist vor kurzem auch Portugal als Erzeuger von Terpentinöl aufgetreten, dessen Wälder sich nach

[1]) G. Dupont, Les essences de térébenthine, Paris 1926.

[2]) Oil Paint and Drug Reporter **112** (1927), Nr. 8, S. 46.

[3]) Die Zahlen über die letzten Jahre waren von der Gesellschaft nicht zu erlangen.

[4]) Nach frdl. Mitteilung der Firma E. H. Worlée & Co., Hamburg.

einem amerikanischen Bericht[1]) mit 773000 Hektar in bezug auf Ausdehnung den französischen nähern. Nach einer derselben Quelle entnommenen Statistik wurden von 1916 bis 1921 folgende Mengen Terpentinöl gewonnen:

1916/17	950 t	1919/20	1800 t
1917/18	4200 (?) „	1920/21	3600 „
1918/19	2000 „		

Dupont gibt in seiner mehrfach erwähnten Schrift (S. 72) als Jahresproduktion nur 1500 t an.

In Griechenland bestanden 1926 28 Harzverarbeitungsbetriebe[2]). Es wurden an Terpentinöl erzeugt[2]):

1914	1072 t[3])	1925	1100 t
1923	600 „	1926	1500 „
1924	850 „	1927	1800 „

27. Amerikanisches Terpentinöl.

Oleum Terebinthinae Americanum. — Essence de Térébenthine Américaine. — American Oil (Spirits) of Turpentine.

Herkunft. Es sind hauptsächlich drei *Pinus*-Arten, aus denen die größten Nadelholzbestände der Südstaaten der Union bestehen, und die zur Terpentingewinnung benutzt werden: *Pinus palustris* Mill. (*Pinus australis* Mchx.), „Longleaf, long-leaved" auch „Southern pitch pine", die bei weitem für die Terpentingewinnung wichtigste amerikanische Kiefer, ferner *Pinus heterophylla* (Ell.) Sudw. (*Pinus cubensis* Grisebach; *P. taeda* var. *heterophylla* Ell.), „Cuban pine, Swamp pine, Slash pine", *Pinus echinata* Mill. (*P. mitis* Mchx.), „Short-leaved yellow pine" und *Pinus ponderosa* Dougl. „Western yellow pine"[4]). Man ist auch dazu übergegangen, den Terpentin der im Nordwesten in vielen Abarten verbreiteten Douglasfichten zu gewinnen[5]).

Die früher größtenteils in den Staaten Virginia und den Küstenebenen von Nord- und Südcarolina betriebene Terpentin-

[1]) Oil Paint and Drug Reporter **100** (1921), Nr. 21, S. 32.

[2]) Chem. Industrie **50** (1927), 597, 598; **51** (1928), 679.

[3]) Ausfuhr!

[4]) Veitch u. Grotlisch, Turpentine, its sources, properties, uses, transportation and marketing. U. S. Dept. of Agriculture Bull. Nr. 898 v. November 1921.

[5]) Chem. and met. Eng. **22** (1920), 853.

industrie ist wegen der Erschöpfung der Wälder dort fast gänzlich verschwunden, so daß sie heute als Produktionsgebiete kaum noch in Betracht kommen; das Schwergewicht der Erzeugung hat sich mehr südwärts, nach der Mississippimündung hin, verschoben. Hauptsächlich wird in den Staaten Georgia, Florida und Alabama produziert; es folgen Mississippi und Louisiana und Texas, wo sich die Waldeigentümer anfangs der Anzapfung ihrer Bäume gegenüber zurückhaltend verhielten, weil sie eine Verminderung des Wertes der Stämme als Bauholz befürchten[1]).

Gewinnung. Die Folgen der schonungslosen Ausbeutung der Wälder durch die Terpentingewinnung machten sich zu Anfang dieses Jahrhunderts in besorgniserregender Weise bemerkbar, und da man einsah, daß die ruinöse Art der Harzgewinnung die Wälder in absehbarer Zeit erschöpfen würde, sann man auf Mittel und Wege, wie dem abzuhelfen sei. Die damals allgemein übliche, später zu beschreibende „Box-Methode" der Terpentingewinnung hatte zur Folge, daß die Bäume nach 5 bis 6 Jahre langer Anzapfung keinen Terpentin mehr lieferten und abstarben; sie wurden, sich selbst überlassen, bald durch Windbruch umgestürzt oder durch Feuer zerstört.

Diese Umstände veranlaßten Dr. Charles Herty[2]), Versuche mit dem französischen System der Harzung, das eine größere Schonung der Bäume zuläßt, anzustellen[3]). Die Ergebnisse waren sehr befriedigend, besonders nach Anbringung einiger notwendiger Verbesserungen, so daß man allgemein zu diesem „Cup-and-Gutter-System" übergegangen ist. Im Jahre 1909 wurden nach Angaben des Sachverständigen für Terpentin- und Harzproduktion der Bundesforstverwaltung der Vereinigten Staaten, G. B. Sudworth[4]), schon $^{1}/_{8}$ der Wälder nach dem neuen und $^{7}/_{8}$ nach dem alten Verfahren ausgebeutet.

---

[1]) G. B. Sudworth, Oil Paint and Drug Reporter 75 (1909), No. 11, S. 10.

[2]) A new method of turpentine orcharding. Washington 1903. — Vgl. auch Herty, Relation of light chipping to the commercial yield of Naval Stores. U. S. Dept. of Agriculture, For. Serv. Bull. Nr. 90 (1911).

[3]) Schon viel früher ist in den Vereinigten Staaten ein Verfahren von Schuler patentiert worden, bei dem, wie bei dem französischen System, irdene Töpfe zum Auffangen des Terpentins benutzt wurden. Ch. Mohr, The timber pines of the southern United States. Washington 1897, S. 71.

[4]) *Loc. cit.*

DAS BOX-SYSTEM.

Der meistens von Negern ausgeführte Betrieb der „Turpentine farms" beginnt in den ersten trocknen Tagen des Frühlings, in der Regel im April. Etwa 1 bis 1½ Fuß über dem Boden wird quer über den Stamm und nach innen zu geneigt verlaufend, eine kerbförmige Höhlung als Harzbehälter („Box") mittels einer schweren, scharfen Axt eingeschlagen. Die Länge eines solchen Behälters beträgt etwa 14 Zoll, die größte Tiefe 6 bis 7 Zoll, so daß er mindestens ein Liter Terpentin aufzunehmen vermag. Bei sehr dicken Stämmen wird zuweilen auf der entgegengesetzten Seite des Stammes ein zweiter ebenso großer Behälter eingehauen.

So bald im Frühling der Saft in den Bäumen zu strömen anfängt, wird mit dem Anritzen der Stämme in der Weise begonnen, daß die Rinde auf jeder Seite des eben beschriebenen Holzbehälters in einem nahezu 2 Zoll breiten Streifen bis zur Höhe von etwa 8 Zoll über ihm entfernt wird („Cornering"). Hierauf wird die über dem Behälter und zwischen jenen bloßgelegten Streifen befindliche Fläche bis zum Splint mit der Axt entrindet („Hacking, Chipping"). Der Harzfluß erfolgt bald und je nach der Temperatur stärker oder schwächer, wobei sich der Terpentin langsam in den unteren Behälter ergießt. Je nach der Luftwärme und der Intensität der Bildung und Strömung des Saftes werden die über dem Behälter bloßgelegten Flächen etwa alle 1 bis 2 Wochen in der Weise erweitert („Bleeding"), daß die Stammverwundung durch Ablösen eines Rindenstreifens oder durch weiteres Anhauen des Stammes oberhalb der ersten Bloßlegung des Splintholzes nach oben zu vergrößert wird. (Fig. 4.) Diese Operation („Chipping") wird, so lange das warme Wetter andauert — meistens bis Ende Oktober — fortgesetzt.

Die Behälter füllen sich anfangs und bei sehr warmer Temperatur durchschnittlich alle 2 bis 4 Wochen und werden alsdann mittels einer flachen Kelle in Holzeimer entleert (Fig. 5) und aus diesen in Fässer gesammelt. Kommt mit dem Eintritt der kühleren Jahreszeit die Harzabsonderung zum Stillstande, so werden die bloßgelegten Stammflächen, sowie die Behälter von dem noch anhängenden und festgetrockneten Harze („Scrape") befreit und entweder der Vernarbung und Überwucherung mit neuer Rinde anheim gegeben oder im nächsten Frühjahre von neuem angehauen und bearbeitet. Im ersteren Falle wird die-

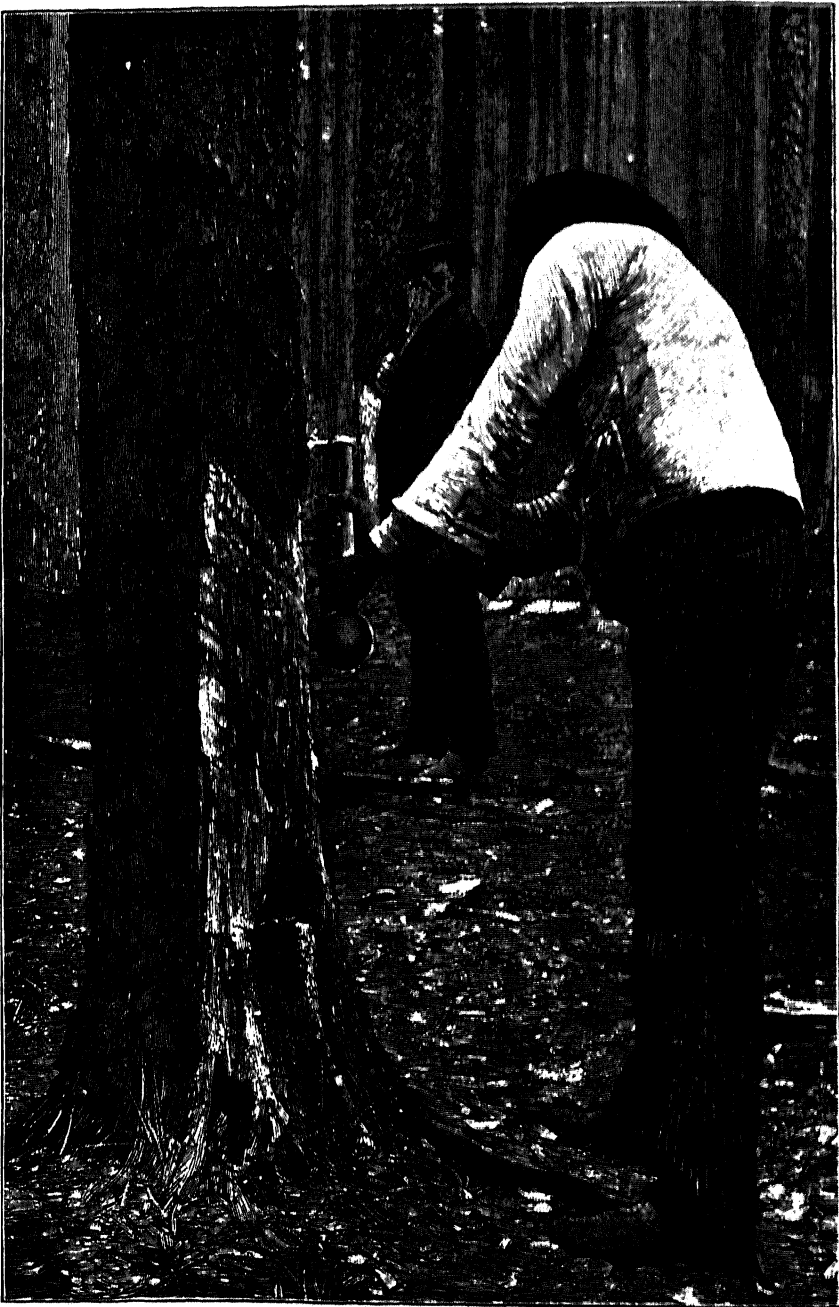



Fig. 4.
Anschlagen und Entrinden der Stämme (Box-System).

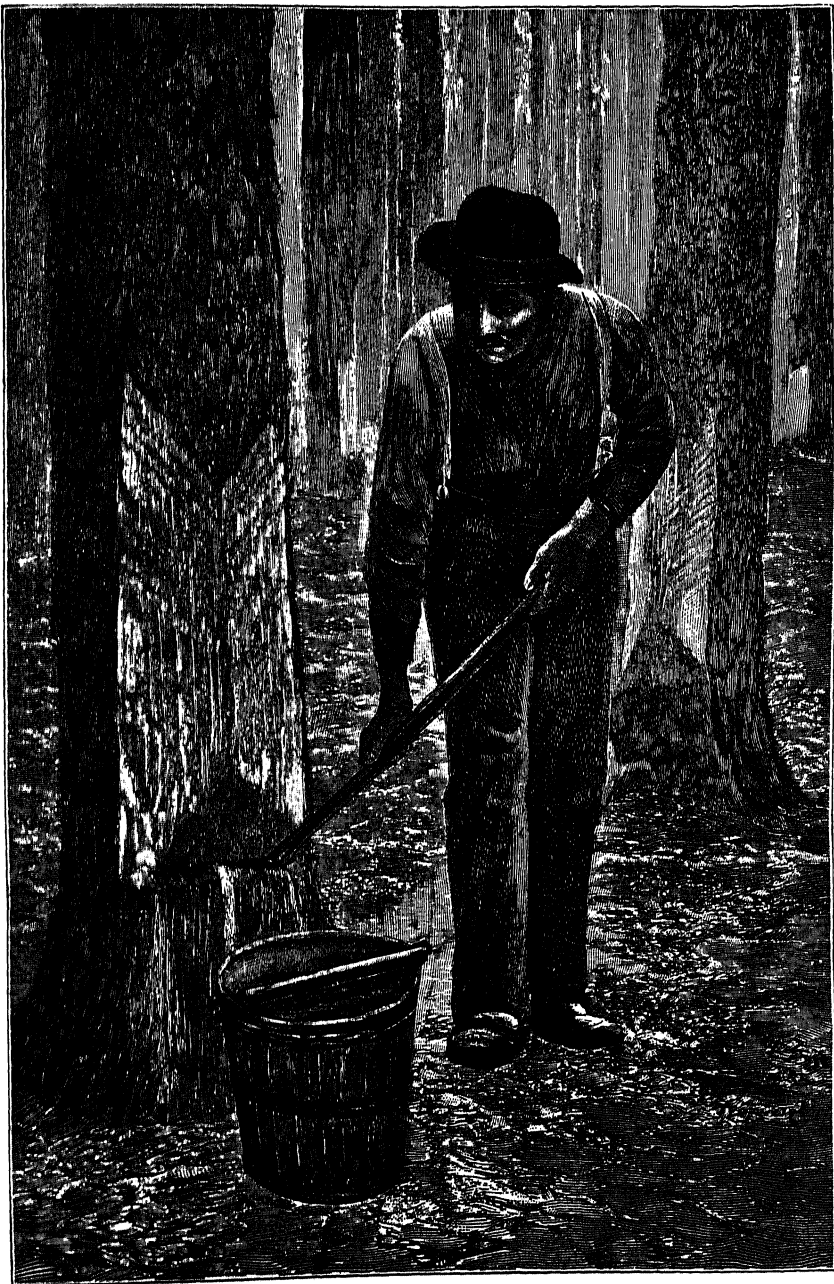



Fig. 5.

Entleeren der Harzbehälter (Box-System).

selbe Operation („Bleeding") an anderen Stellen der Baumstämme im nächsten oder im dritten Frühjahr neu vollzogen.

Die „Turpentine farms" sind im Durchschnitt auf je eine kupferne Destillierblase mit einer Kapazität von etwa 800 Gallonen[1]), oder 20 Faß Terpentin angelegt. Für diesen Betrieb ist eine Fläche von 4000 Acker (= 1618 ha) Waldlandes von gutem Baumbestande erforderlich. Sie wird in 20 Parzellen eingeteilt, von denen jede ungefähr 10000 Baumstammbehälter („boxes") zur Harzlieferung enthält. Da je nach der Stammstärke der Bäume an vielen mehr als ein, zuweilen bis drei Behälter angebracht werden (bei völliger Raubwirtschaft zuweilen sogar vier), so verteilt sich obige Anzahl auf etwa 4- bis 5000 Bäume, die gewöhnlich ein Areal von 200 Acker einnehmen.

Die Ausbeute von 10000 Behältern beträgt bei rationeller Bewirtschaftung bei jedesmaligem Ausschöpfen 40 bis 50 Fässer Terpentin von je 280 Pfund.

Während der ersten Betriebsjahre und vor der durch übermäßige Anzapfung („Bleeding") herbeigeführten Abnahme der Ertragsfähigkeit beträgt die durchschnittliche Ausbeute einer solchen „Turpentine farm" an Schöpfharz 270 Faß à 280 Pfund und an dem am Schlusse von den bloßgelegten Stammflächen abgekratztem Harze („Scrape") etwa 70 Faß. Bei der Destillation wird von jedem Faß Schöpfharz ein Ertrag von 7 Gallonen, und vom „Scrape" von 3 Gallonen Terpentinöl gerechnet. Folglich beläuft sich der Gesamtertrag einer Farm auf etwa 2200 Gallonen oder 50 Faß („Barrel") zu 50 Gallonen Terpentinöl, neben etwa 260 Faß Kolophonium.

Der während der ersten 2 bis 3 Monate eingesammelte Terpentin ist von nahezu weißer Farbe und liefert die feinste Handelsqualität (Jungfernharz, „Virgin dip"). Sie kommt unter der Marke W. W. („Water white"), die nächstbeste unter der Bezeichnung W. G. („Window glass") in den Markt. Weniger gute und minderwertige, je nach Färbung und Lichtdurchlässigkeit verschiedene Harzqualitäten späterer Ernten oder aus älterem Terpentin, haben die Bezeichnungen der Buchstaben des Alphabets, von N ab in aufsteigender Reihenfolge bis B.

Im zweiten Jahre des Betriebes ist die Ausbeute an Schöpfharz meistens um 10 Faß geringer als im ersten, während sich

---

[1]) 1 Gallone = 3,785 Liter.

die des abgeschabten Harzes („Scrape") bis auf 120 Faß steigert. Die Menge an Terpentinöl beträgt im zweiten Jahre etwa 40 Faß zu 50 Gallonen und an Kolophonium etwa 200 Faß. In Qualität ist das Öl dem erstjährigen durchaus gleich, das Kolophonium meistens aber etwas dunkelfarbiger. Im dritten Jahre vermindert sich der Ertrag an ausgeschöpftem Terpentin.

Bei fortgesetzter Benutzung der zuerst angebrachten Behälter und Splintbloßlegung und bei von Jahr zu Jahr erfolgter Vergrößerung der letzteren vermindert sich durch stärkere Verdunstung und größeren Einfluß der Luft die Qualität des Harzes. Die Ausbeute an Öl und die Qualität des Kolophoniums werden dadurch ebenfalls erheblich geringer.

DAS CUP-AND-GUTTER- ODER BECHER-SYSTEM.

Die neue Methode kann als eine Kombination des „Box"-Systems mit dem in Frankreich allgemein gebräuchlichen Verfahren gelten. Zunächst tritt bei ihm an Stelle der in den Stamm gehackten großen Höhlung ein becherartiges Gefäß („Cup"), das an einem Nagel am Stamm aufgehängt wird. Wie beim „Box"-System wird auch hier zunächst mit dem Einhauen von Streifen in die Rinde und den Splint begonnen und bei fortschreitender Arbeit der über dem Gefäß befindliche Raum nach oben zu allmählich von Rinde entblößt. Um den ablaufenden Balsam in die darunter befindlichen irdenen Becher (Fig. 6)[1]) zu leiten, bedient man sich je zweier etwa 2 Zoll breiter und 6 bis 12 Zoll langer, rechtwinklig zu Rinnen gebogener Streifen („Gutter") aus verzinktem Eisenblech. Diese werden in Rillen eingezogen, die mit einem Beil mit breiter Schneide so in den Stamm eingehauen werden, daß jeder der beiden Schnitte mit der Längsachse des Stammes einen Winkel von 60° bildet, beide also in einem nach oben offenen Winkel von 120° zueinander stehen. Die Rinnen liegen jedoch nicht in gleicher Höhe, sondern die eine etwa 1 bis 2 Zoll über der andern, so daß also der durch die obere fließende Terpentin in die zweite Rinne tropft und von dort in das darunter befindliche Gefäß gelangt. Mit dem Fortschreiten des Einhauens und Abschälens der Rinde nach oben zu werden Rinnen und Becher weiter nach oben verlegt. Natürlich

[1]) Die Abbildungen Fig. 6 und 8 verdanke ich dem U. S. Department of Agriculture, Forest Service, in Washington.

können an dickeren und harzreicheren Stämmen mehrere solcher Gefäße rund um den Baum herum angebracht werden. Anfänglich wurde die den Terpentin absondernde Baumwunde nach oben durch 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll tiefe und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll breite Streifen verlängert. Später ist eine besondere Hacke konstruiert worden, mit der man diese Streifen nur $\frac{3}{8}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll tief und $\frac{1}{8}$ bis $\frac{3}{16}$ Zoll breit anlegt, wodurch die Bäume noch mehr geschont werden.

Die Vorzüge des Becher-Systems vor der alten „Box"-Methode sind in erster Linie in der größeren Schonung der bereits sehr gelichteten Waldbestände zu erblicken. Während ein in Angriff genommener Kiefernwald früher in 4 bis 5 Jahren erschöpft war, können die Bäume nach dem neuen Verfahren 15 bis 20 Jahre lang angezapft werden und haben dann wegen der flacheren Verwundung einen höheren Wert als die bei der alten Methode durch die tiefen Behälter geschädigten Stämme. Die abgeharzten Stämme sind weniger der Zerstörung durch Feuer ausgesetzt, weil sie an ihrem Fuße nicht mehr die mit dem leicht brennbaren Terpentin gefüllten Höhlungen enthalten, die sich immer entzündeten, wenn das auf dem Boden wachsende dürre Gras anbrannte, wobei natürlich der ganze Wald in Flammen aufging. Eine andere Gefahr war die des Windbruchs, weil die durch die tiefen Boxen geschwächten Baumstämme bei Stürmen leicht abbrachen.

Der aus den Verwundungen ausfließende Terpentin mußte früher bedeutend längere Strecken am Stamm entlang fließen, ehe er in seinem Behälter anlangte. Diese betrugen im ersten Jahre 15 Zoll, im zweiten 30, im dritten 45 und im vierten 60 Zoll. Infolgedessen wurde nicht nur der durch Verdampfen entstehende Verlust in jedem Jahre größer, sondern es verminderte sich auch der Wert des Harzes, da sich dieses durch die Berührung mit der Luft von Jahr zu Jahr dunkler färbte. Der nach dem neuen Verfahren erhaltene Terpentin gibt demnach auch eine höhere Ölausbeute, die 22 bis 25 % beträgt, während früher nur 19 bis 20 % bei der Destillation gewonnen wurden.

Das Verfahren hat indes den Nachteil[1]), daß die zum Auffangen des Balsams dienenden Becher oft von Schweinen und andern Tieren, die in den Wäldern ihre Nahrung suchen, herabgeworfen werden. Ferner gehen viele von den irdenen Bechern,

---

[1]) Scientific American 105 (1911), 383.

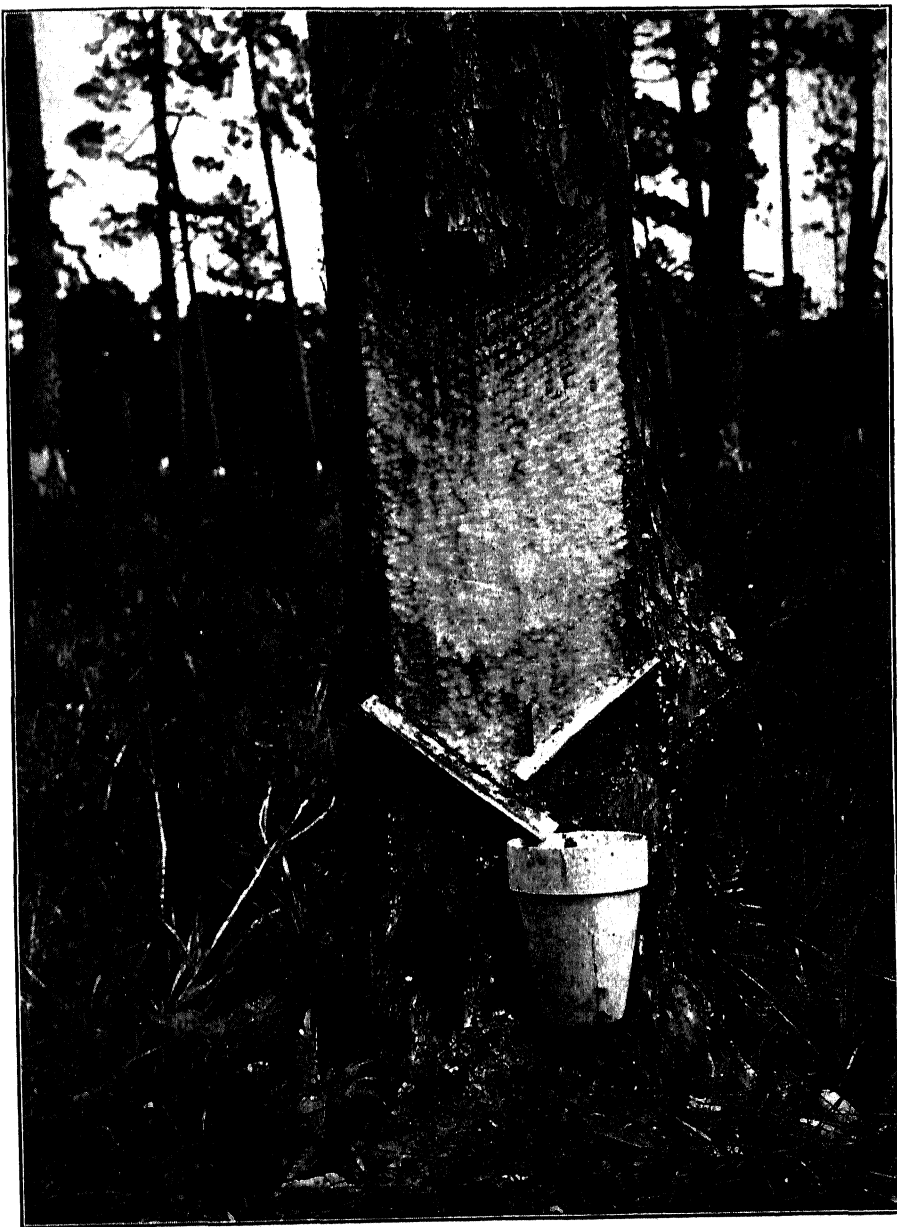



Fig. 6.
Auffangen des Terpentins (Cup-and-Gutter-System).

auch bei sorgfältiger Behandlung, durch Bruch zugrunde, und schließlich entstehen erhebliche Verluste an Terpentinöl durch Verdunsten. Alle diese Nachteile, außerdem aber auch die Feuersgefahr, sollen sich beseitigen lassen durch Anwendung einer Abänderung, bei der das Sammelgefäß und die Zapfstelle an dem Baume luftdicht miteinander in Verbindung stehen. Dies wird dadurch erreicht, daß man ein nicht zu tiefes Loch von $2\frac{3}{8}$ Zoll Durchmesser in den Splint des Baumes bohrt; von der Mitte der Achse dieses Loches aus werden zwei $\frac{3}{4}$-zöllige Löcher einige Zoll tief schräg nach oben gebohrt. Durch Glätten der äußeren groben Rindenpartien um die zentrale Öffnung wird das Aufsetzen eines flachen Deckels auf diese ermöglicht; der Deckel steht durch eine hohle Stütze mit einem rechtwinklig dazu angeordneten andern Deckel in Verbindung, in den sich ein Glasgefäß von etwa $\frac{1}{2}$ l Inhalt luftdicht einschrauben läßt. Der Terpentin sammelt sich zuerst in den $\frac{3}{4}$-zölligen Löchern und fließt von da durch das breitere Loch und durch das Verbindungsrohr in das Glasgefäß.

Ein wenigstens zu Anfang ins Gewicht fallender Nachteil dürfte der wohl ganz wesentlich höhere Anschaffungspreis der Glasgefäße und der Metallteile sein, verglichen mit den einfachen Tonbechern und Blechstreifen.

Das Bechersystem, wie es soeben beschrieben wurde, ist aber durchaus nicht vollkommen, weshalb vielfache Versuche zu seiner Verbesserung angestellt worden sind.

Schorger[1]) ließ die Einschnitte in Rinde und Splint, die bisher nur einmal wöchentlich und in Abständen von $\frac{1}{2}$ Zoll angelegt wurden, zweimal in der Woche in nur $\frac{1}{4}$ Zoll voneinander entfernten Reihen einhauen, sodaß sich nunmehr doppelt so viel „Chippings" auf derselben Fläche befanden (Double chipping). Hierdurch wurde ein Mehrertrag von 31 % Terpentinöl und 36 % Kolophonium erzielt.

Das „Heavy chipping", wobei die Lachten über 0,5 Zoll hoch und über 0,75 Zoll tief angelegt wurden, hat sich nach Eloise Gerry[2]) nicht bewährt.

Bessere Ergebnisse sind mit der in Columbia (Miss.) eingeführten Methode des „Conservative narrow chipping"[3]) erzielt, bei der $\frac{1}{4}$ Zoll hohe und $\frac{1}{2}$ Zoll tiefe Einschnitte gemacht werden. Die Vorteile, die sie bietet, sind folgende:

[1]) U. S. Dept. of Agriculture, Bull. Nr. 567 v. 2. X. 1917. — Vgl. auch Schorger u. Betts, The Naval Stores Industry, Bull. Nr. 229 v. 28. VII. 1915.

[2]) U. S. Dept. of Agriculture, Bull. Nr. 1064 v. 21. VIII. 1922.

[3]) McKee, The French Turpentining System applied to Longleaf Pine. U. S. Dept. of Agriculture, Circular Nr. 327 v. Okt. 1924.

1. Höhere Ausbeuten (um 40 bis 50 %), der Höhe der verletzten Fläche entsprechend. 2. Höhere Ausbeuten, auch auf die Dauer; Annäherung an die bestmögliche Ausnützung der vorhandenen Bestände. 3. Nur geringe Verminderung von Qualität und Quantität des festen Kernholzes. 4. Verstärktes Wachstum von harzbildendem Gewebe. 5. Nur wenig Bäume gehen bei dem Verfahren ein, und nur wenig trockene Lachten werden gebildet. 6. Die Lebenskraft des Baumes wird nicht geschmälert. Dies geht hervor aus der frühzeitigen Bildung des Holzes und des Harzgewebes, aus der Zunahme des Dickenwachstums, aus der Entstehung des Sommerholzes und aus der verhältnismäßig hohen Harzbildung im zweiten Jahre. Die Methode macht weniger Mühe als „Heavy chipping", wenn der Arbeiter einmal eingerichtet ist.

Die mikroskopische Untersuchung von Bäumen, die nach dem Verfahren des „Double chipping" (Einschnitte wie bei „Narrow chipping", aber zweimal in der Woche) angezapft worden waren, bewies, daß diese Methode die Holzbildung und die allgemeine Lebenskraft des Stammholzes sehr ungünstig beeinflußte, und daß die Wirkung ähnlich wie bei „Heavy chipping" war. Wenn es sich darum handelt, Terpentin nur während eines Zeitraumes von zwei Jahren oder während einer beschränkten Periode in der ertragreichsten Zeit von hiernach zu fällenden Bäumen zu gewinnen, kann „Double chipping" zweckentsprechend sein. Für eine jahrelang fortzusetzende Harzung aber ist das Verfahren ungeeignet, da hierbei mit der Zeit die Ausbeute sehr stark nachläßt.

Gerry hob ferner hervor, daß als Basis für die Beurteilung der verschiedenen Methoden die Holzbildung, insbesondere die Weite der verschiedenen Jahresringe und die Menge des gebildeten Sommerholzes dienen könnte. — In allen Fällen bildeten sich in Bäumen mit sehr engen Jahresringen nach der Harzung häufig viel weitere Ringe als zuvor. Bei Bäumen hingegen mit sehr weiten Ringen und sehr schwerem Sommerholz war eine Abnahme des nach der Harzung entstehenden Holzes festzustellen. — Die nach Süden zu gelegene Seite der Bäume reagierte im Gegensatz zu der Nordseite kräftiger auf die Verwundungen. — Anzeichen einer Struktur, die irgendwie der „resinogenen Schicht" Tschirchs entsprach, konnte der Autor nicht beobachten. In den meisten Fällen entstanden Holzzellen oder Tracheiden eher als das Harzgewebe.

Alle bisher geschilderten Abarten des Bechersystems scheinen den alten Bäumen wesentliche Nachteile nicht zu bringen; anders liegen die Verhältnisse bei jüngeren Bäumen (Second growth), die häufig nach kurzer Zeit des Harzens zugrunde gingen. Deshalb sind in dieser Hinsicht ausgedehnte Versuche von Elredge[1]) in Florida angestellt worden, die sich über einen Zeitraum von 6 Jahren erstrecken. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die Harzung nach der französischen Methode[2]), die sich besonders durch eine andersartige Anbringung der Lachten von der amerikanischen unterscheidet, für die jüngeren Bäume vorteilhafter ist.

[1]) Siehe Anm. 3 auf S. 78.

[2]) Siehe diese. S. 86.

McKee kommt zu dem Schlußergebnis, daß völlig ausgewachsene Kiefern (Longleaf pine und Slash pine) wohl am besten nach dem bisher von der Regierung durchgeführten Cup-and-gutter-system geharzt würden. Nach diesem Verfahren können die Bäume 14 Jahre lang ohne Nachteil angezapft werden. Für jüngere, nachgepflanzte (Second-growth) Kiefern eignet sich mehr das französische System. Hierbei kann die Harzung Jahrzehnte lang ohne Schaden für die Bäume durchgeführt werden, die inzwischen auswachsen und schließlich als Bauholz Verwendung finden.

DIE DESTILLATION DES TERPENTINS. Die Destillieranlagen sind noch dieselben wie vor 50 bis 60 Jahren[1]) und bestehen in der Hauptsache aus einer Kupferblase, die 500 bis 1000 Gallonen (1 Gallone = 3,786 Liter) oder 7 bis 14 barrels Terpentin faßt und über freiem Feuer erhitzt wird. Wenn bei der Destillation des stets wasserhaltigen Harzes der größte Teil des Wassers übergegangen ist und ein besonderer Ton am unteren Teil des Schlangenrohres zu hören ist, wird wieder etwas Wasser in die Blase gegeben. Die Ausbeute an Öl beträgt zwischen 16 und 22 %.

Nach Beendigung der Destillation[2]) öffnet man ein am Boden der Blase angebrachtes Ablaßventil und läßt den Blaseninhalt, der eine Temperatur von ungefähr 170 bis 220° besitzt, hintereinander durch 4 Siebe mit immer engerer Maschenweite in ein Gefäß fließen. Durch die Siebe werden Späne, Rindenstückchen, Nadeln, Sand und sonstiger Schmutz zurückgehalten. Nachdem sich das Harz etwas abgekühlt hat, wird es in Transportfässer von etwa 450 Pfund Inhalt geschöpft und kommt nun als Kolophonium (Rosin) in den Handel, das um so wertvoller ist, je weniger gefärbt es ist. Über die Handelsbezeichnung der verschiedenen Sorten siehe S. 74.

VERSAND DES TERPENTINÖLS. Nachdem das Terpentinöl durch Absitzenlassen möglichst von Wasser befreit ist, wird es meist in hölzernen, innen mit Leim überzogenen Fässern von 50 bis 53 Gallonen Inhalt verschifft. In den westlichen Staaten verwenden die größeren Firmen auch Wagen mit großen Behältern (tanks) von 5000 bis 10000 Gallonen Inhalt. Bei ihrer Ankunft in den

[1]) Veitch u. Grotlisch, Turpentine, its sources, properties, uses, transportation and marketing. U. S. Dept. of Agriculture, Bull. Nr. 898 v. Sept. 1921.

[2]) Schorger, The Naval Stores Industry. Ebenda Bull. Nr. 229 v. 28.7.1915. Dieser Abhandlung ist das Bild auf S. 81 entnommen.

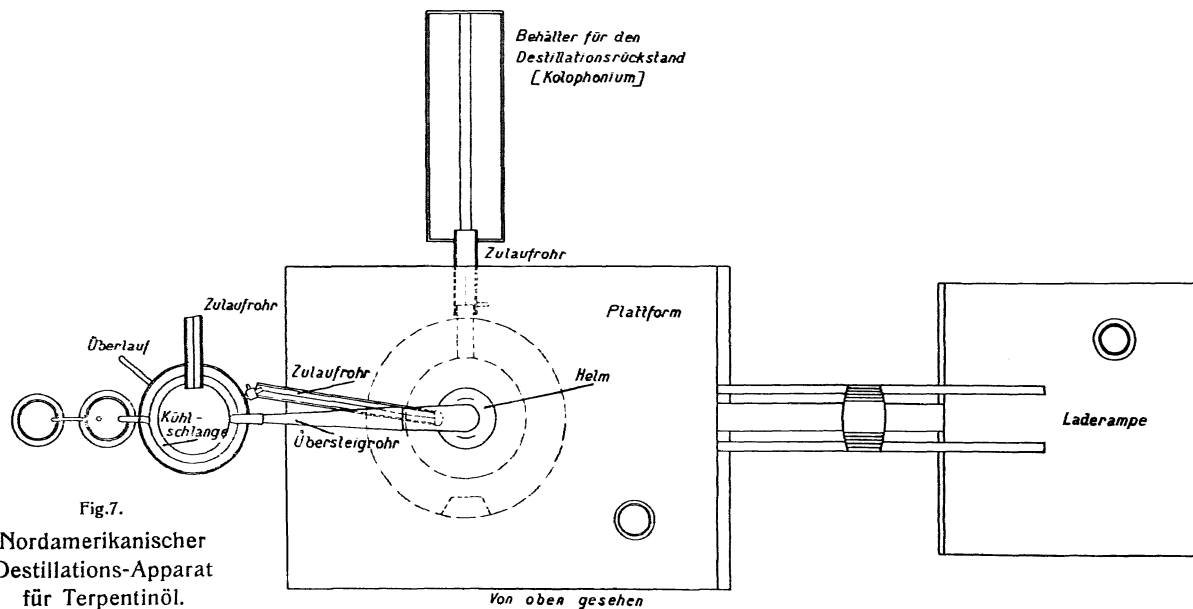
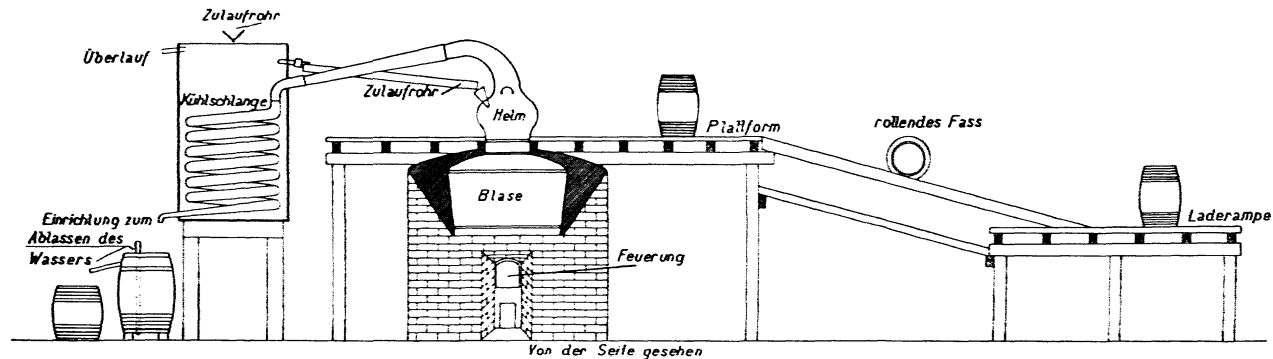



Fig. 7.

Nordamerikanischer Destillations-Apparat für Terpentinöl.

Hauptplätzen werden die Fässer oder Wagen geöffnet und auf Beschaffenheit und Menge des Inhalts geprüft.

Nach einem von J. O. Reed[1]) entworfenen und von der „Naval Stores Unit of the Bureau of Chemistry and Soils" befürworteten Plan lassen sich die alten Terpentinöl-Destillierapparate (Destillation über freiem Feuer) vervollkommnen und in Dampfapparate umwandeln. Da sich die Verbesserung bewährt hat, gedenken mehrere große Gesellschaften ihre alten Apparate umbauen zu lassen.

Über die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Kiefernharzung hat E. Münch[2]) eine Arbeit veröffentlicht, in der er die Untersuchungsmethoden, Bau und Anordnung der Harzgänge bei *Pinus silvestris*, die Balsambildung und alle diesen Vorgang berührenden Fragen, auch die Höhe des Harzertrages und seine Abhängigkeit von Vegetationsbedingungen bespricht.

Um die durch die Harzung verursachten anatomischen Veränderungen des Holzes, besonders von *Pinus palustris* Mill. kennen zu lernen, sind von Eloise Gerry[3]) ausführliche mikroskopische Studien angestellt worden. An Hand der Befunde werden die Vor- und Nachteile der verschiedenen Harzungsmethoden und ihr Einfluß auf das Holz und dessen Handelswert eingehend erörtert. Zahlreiche Abbildungen der mikroskopischen Schnitte erläutern die Ergebnisse dieser interessanten Arbeit.

Nach Tschirch[4]) enthalten die im Holz einer Normalfichte sich findenden Harzgänge ein Harz, das sich infolge des Lebensprozesses im lebenden Baum bildet, also ein rein physiologisches Produkt darstellt. Diese Gänge nennt Tschirch „primäre Harzgänge". Sie liefern nur wenig Rohterpentin, wenn sie angeschnitten werden. Unmittelbar nach dem Anschneiden beginnt jedoch in dem frischen Außenholz eine Bildung vieler Harzgänge rings um die Wundstelle herum, es entsteht eine Anastomose (Verästelung) der Gefäße, aus denen reichlich Rohterpentin als Balsam für die Wunde bereitet wird. Dieser Ausfluß ist ein pathologisches Produkt und Tschirch bezeichnet die diesen Balsam herstellenden Gänge als „sekundäre Harzgänge", die zu ihrer vollen Entwicklung etwa 5 Wochen brauchen.

Eigenschaften. Das spezifische Gewicht des amerikanischen Terpentinöls liegt bei 15° in der Regel zwischen 0,865 und 0,870, es kommen jedoch sowohl leichtere (von 0,858), wie schwerere (bis 0,877)[5]) Öle vor. Frisch destilliertes oder rektifiziertes Öl ist meist leichter als rohes oder altes. $n_{D20°}$ 1,468 bis 1,478.

[1]) Oil Paint and Drug Reporter **112** (1927), Nr. 26, S. 71.

[2]) Arb. aus der Biolog. Reichsanstalt f. Land- u. Forstwirtsch. Berlin-Dahlem **10** (1919), 1; Angew. Botanik **2** (1920), 76.

[3]) U. S. Dept. of Agriculture, Bull. Nr. 1064 v. 21. VIII. 1922.

[4]) Die Harze und die Harzbehälter 1906, Bd. II, S. 1193. — Der Mörser **16** (1916), 607.

[5]) E. Kremers, Pharm. Review **15** (1897), 8.

Bei der Destillation des Öls im Fraktionskölbchen gehen zwischen 155 und 163° etwa 85 % über[1]). Die Eigenschaften der einzelnen Fraktionen eines sorgfältig durch gebrochene Destillation getrennten amerikanischen Öls siehe S. 25 und 26.

Das amerikanische Handelsterpentinöl ist in der Regel rechtsdrehend, häufig aber auch linksdrehend. Armstrong[2]) beobachtete im Jahre 1884 an 28 Proben Terpentinöl aus Wilmington Drehungswinkel von + 13° 33′ bis + 14° 17′, an solchen aus Savannah von + 9° 30′ bis + 12° 4′. Zwei Ende des vorigen Jahrhunderts direkt aus Savannah gekommene Öle waren schwach linksdrehend, α_D — 0° 40′ bis — 2° 5′. Dr. C. Kleber beobachtete an Ölen, die direkt aus demselben Hafen kamen, bis — 22° 30′[3]).

In der vom nordamerikanischen Ackerbaudepartment herausgegebenen Schrift[4]), die sich hauptsächlich mit Holzterpentinöl und Kienöl befaßt (siehe später), werden als Eigenschaften des reinen Terpentinöls angegeben:

$d_{20°}$ 0,8617 bis 0,8889, $\alpha_{D20°}$ — 34,8° bis + 29,6°, $n_{D20°}$ 1,4684 bis 1,4818, Siedebeginn (unkorr.) 154 bis 159°, bis 170° übergehend 73 bis 99 %, bis 185° übergehend 88 bis 99 %, Jodzahl nach Wijs 350 bis 400, S. Z. 0,140 bis 0,286, V. Z. 2,44 bis 8,60, Kolorimeterzahl (Lovibond) für gelb 0,7 bis 2,5, für rot 0,0 bis 0,5.

Die Verschiedenheit in der Drehungsrichtung des amerikanischen Terpentinöls rührt davon her, daß es aus verschiedenen *Pinus*-Arten destilliert wird, von denen *Pinus palustris* („Longleaf pine") rechtsdrehendes, *Pinus heterophylla* („Cuban" oder „Slash pine") linksdrehendes Öl liefert. Die Harzsäfte dieser beiden Spezies werden aber beim Sammeln unterschiedslos gemischt, was eine wechselnde Drehung der erhaltenen Öle bedingt. Im allgemeinen wird man eine Rechtsdrehung bei den amerikanischen Ölen beobachten, da *Pinus palustris* vorherrscht.

C. H. Herty[5]) hat sehr interessante Versuche über das Drehungsvermögen der Öle desselben Baumes während eines längeren Zeitraumes ausgeführt, zu

[1]) E. Kremers, Pharm. Review **15** (1897). 8.

[2]) Pharmaceutical Journ. III. **13** (1883), 584.

[3]) Privatmitteilung.

[4]) F. P. Veitch u. M. G. Donk, Wood turpentine, its production, refining, properties and uses. U. S. Dept. of Agriculture, Bur. of Chemistry, Bulletin No. 144, 1911. S. 22.

[5]) Journ. Americ. chem. Soc. **30** (1908), 863.

denen auf einer Terpentinfarm in Florida 14 Bäume ausgewählt wurden, die zur einen Hälfte aus *Pinus palustris*, zur andern aus *Pinus heterophylla* bestanden. Es wurden drei Versuchsreihen ausgeführt. Zur ersten dienten drei Bäume jeder Art, und zwar ein kleiner junger, ein mittlerer und ein alter großer Baum. Zur zweiten Versuchsreihe wurden je zwei Bäume der beiden Spezies genommen, aus denen im vorhergehenden Jahre Terpentin gewonnen war, die aber nur halb so tief wie gewöhnlich angehauen waren, während zur dritten Versuchsreihe je zwei Bäume verwandt wurden, die im Jahre vorher in der üblichen Weise zur Terpentingewinnung angehauen worden waren.

Die Öle, die aus den zu Frühlingsanfang gesammelten Harzen gewonnen waren, wiesen eine große Verschiedenheit in der optischen Drehung auf. Mit zwei Ausnahmen zeigte sich, daß im allgemeinen *Pinus palustris* rechts- und *Pinus heterophylla* linksdrehendes Öl liefert. Im Laufe des Jahres wurden von jedem Baume noch sechs weitere Proben gesammelt, und es wurde gefunden, daß die Drehung in den meisten Fällen während des Jahres konstant blieb. In drei Fällen wurde jedoch beobachtet, daß infolge unaufgeklärter biologischer Vorgänge Schwankungen im Drehungsvermögen auftraten. Gerade bei dem Baum, an dem die größten Schwankungen festgestellt wurden, hätte man das nicht erwarten sollen, da er durchaus gesund und kräftig war. Bei Bäumen derselben Art wurde außerdem ein verschiedener Sinn der Drehungsrichtung beobachtet, wofür auch jede Erklärung fehlt, denn die Bäume befanden sich unter gleichen klimatischen, Licht- und Bodenverhältnissen. Da das Siedeverhalten der Öle, die in der Hauptsache aus Pinen bestehen, keine Unterschiede zeigte, so schienen sie Gemische von d- und l-Pinen darzustellen. Der Sinn der Drehung wird durch das Überwiegen der einen oder anderen Modifikation bedingt.

Ähnliche Untersuchungen, die sich auf die übrigen physikalischen Eigenschaften bezogen, sind von Schorger[1]) ausgeführt worden. Er hat die Öle an Ort und Stelle eingesammelt und genau notiert, zu welcher Zeit der Terpentin gewonnen, an welchem Tag der Baum angezapft war, und aus welcher Gegend das Öl stammte. Von sämtlichen Ölen wurden die physikalischen Daten bestimmt und das Siedeverhalten untersucht. Das umfangreiche Zahlenmaterial hat er in Form von Tabellen und graphischen Tafeln wiedergegeben. Im allgemeinen sind die Terpentinöle aus gekratztem Harze („Scrape") spezifisch schwerer als die aus Schöpfharz („Dip"); im Frühling gewonnene Öle sind schwerer als im Herbst gewonnene, ebenso sind nach dem „Box"-System erhaltene Öle schwerer als nach dem „Cup-and-Gutter"-Verfahren gewonnene usw. Die Unterschiede sind aber gering. Wird Terpentinöl zweckmäßig aufbewahrt, so ändern sich seine physikali-

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry 6 (1914), 541.

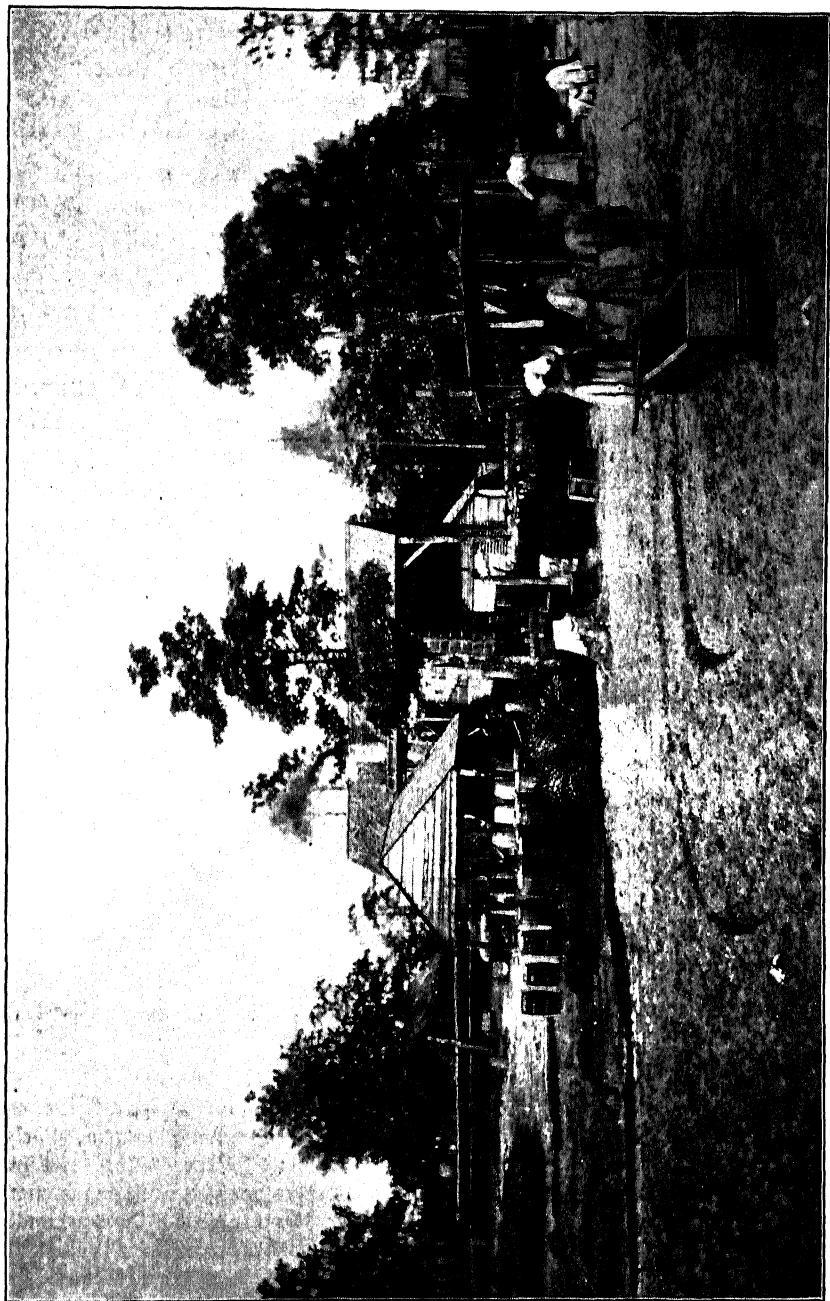



Fig. 8.
Nordamerikanische Terpentindestillation.

schen Eigenschaften innerhalb eines Jahres nicht oder kaum. Im Durchschnitt wurden folgende Eigenschaften ermittelt: d_{15° 0,8685, n_{D15° 1,4730, bei etwa 156° soll das Öl anfangen zu sieden.

28. Französisches Terpentinöl.

Oleum Terebinthinae gallicum. — Essence de Térébenthine Française. — French Oil (Spirits) of Turpentine.

Herkunft. Die im Südwesten Frankreichs zur Terpentingewinnung benutzte Kiefer ist die in den Dünenlandschaften „Landes" große Wälder bildende *Pinus pinaster* Sol. (*Pinus maritima* Poir.), die Seestrandkiefer oder Igelföhre, von den Franzosen „Pin maritime" oder „Pin de Bordeaux" genannt. Das für die Terpentinindustrie in Betracht kommende Gebiet bildet ein Dreieck, das begrenzt wird durch den Atlantischen Ozean und die Flüsse Garonne und Adour. Die Kiefernwälder bedecken eine Fläche von 462000 ha im Departement de la Gironde, 516000 ha in den Landes, 100000 ha in Lot-et-Garonne und 100000 ha in Charente-et-Dordogne. Die Hauptstapelplätze für die Produkte Terpentin, Terpentinöl, Galipot und Kolophonium sind Mont de Marsan, Dax, Bordeaux und Bayonne[1]).

DIE TERPENTINGEWINNUNG[2]). Die Gewinnung des Terpentins geschieht in der Weise, daß man im Frühjahr beim Beginn der Saftzirkulation an der Basis der Baumstämme, nach Entfernung der Rinde, mit der Axt eine bis auf den Splint gehende Verwundung („Carre") anbringt. Diese wird etwa 4 cm lang, 9 cm breit und 1 cm tief angelegt. Darunter macht man mit einem besonderen Instrument einen gebogenen Einschnitt, in den ein Zinkblechstreifen („Crampon") eingeschlagen wird, unter den man mittels eines Nagels ein kleines Tongefäß so dicht anbringt (Procedé Hugues), daß der ausquellende Balsam hineinfließen

---

[1]) Vèzes, La gemme Landaise et son traitement. Bordeaux 1905. — Derselbe, La récolte et le traitement de la gemme du pin maritime. Bordeaux 1910. — Derselbe, L'industrie résinière Landaise, sa technique actuelle. Paris 1912. — Dupont, Les essences de térébenthine. Paris 1926. — Eine anschauliche, mit Abbildungen versehene Beschreibung der französischen Terpentinindustrie gibt Hasterlik in Kosmos, Handweiser für Naturfreunde **1918**, 73.

[2]) Vèzes u. Dupont, *loc. cit.* — Oesterle, Die Harzindustrie im Südwesten Frankreichs. Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **11** (1901), 217.

kann. Die Verwundungen werden je nach der Jahreszeit in allmählich wachsenden Zwischenräumen nach oben hin verlängert („Piquage“), indem der Arbeiter mit der Axt („Hachot, Habchot“) 1 bis 2 cm tiefe Einschnitte macht.

Der Harzbalsam („Gemme“) fließt langsam in den Topf, wobei ein Teil unterwegs eintrocknet und die Wunde mit einer gelblichweißen Kruste, dem „Barras“ oder „Galipot“, bedeckt, der gesammelt und als solcher in den Handel gebracht wird. Die Töpfe werden alle 14 bis 20 Tage in größere Sammelgefäße („Escouarte“) und Sammelgruben („Barcous“) entleert, während das eingetrockne Harz zweimal während der Kampagne, im Juni und November, abgekratzt wird.

Im zweiten Jahre und den nächstfolgenden wird die Wunde um etwa 65 cm nach oben verlängert, so daß die „Carre“ am Ende des fünften Jahres fast 5 m lang ist. Der Topf, der bei der jedesmaligen Neuverwendung entsprechend höher gehängt wird, muß, wenn er vom Boden aus nicht mehr zu erreichen ist, von einer besonders konstruierten, einbeinigen Leiter (Fig. 9, S. 89) aus bedient werden.

Die zweite „Carre“ wird rechts von der ersten angelegt, die dritte zwischen der zweiten und ersten, so daß sie voneinander je um $^1/_3$ des Baumumfanges entfernt sind; häufig wird zwischen diesen dreien später noch je eine Verwundung angebracht.

Je nachdem die Harzung in schonender Weise oder ohne Rücksicht auf die Erhaltung der Bäume geschieht, unterscheidet man „Gemmage à vie“ und „Gemmage à mort“. Mit der Anzapfung der Bäume wird begonnen, wenn sie 15 Jahre alt sind, sie dauert bei einzelnen 45 Jahre, so daß die Bäume ein Alter von 60 Jahren erreichen können.

Seit langer Zeit betreibt man in Südfrankreich eine planmäßige Forstwirtschaft, das heißt, die Bäume werden geharzt, erst später, wenn sie keinen Terpentin mehr liefern, gefällt und dann sofort wieder durch Sämlinge ersetzt. Auf diese Weise bleibt die durchschnittliche Ausbeute seit Jahren im großen und ganzen dieselbe. 1913 gewann man beispielsweise 1500000 hl Terpentin. Mit der Harzung waren 12000 bis 15000 Leute beschäftigt. Im Durchschnitt erntet ein Harzer 30 barriques zu je 340 l Terpentin. Hiervon darf er die Hälfte als Arbeitslohn behalten. Der gelieferte Terpentin wurde 1913 von etwa 200 Fabriken weiter verarbeitet, und zwar gewann man in dem genannten Jahre 30000 t Terpentinöl und 100000 t Kolophonium. 1923 und 1924 betrug die Produktion 30000 und 26000 t Terpentinöl und 112000 und 90000 t Kolophonium. Ausgeführt werden aus Frankreich über Bordeaux und Bayonne

40 % des gewonnenen Terpentinöls, also gegen 12000 t, und 60 % des Kolophoniums, also gegen 60000 t[1]).

DIE DESTILLATION DES TERPENTINS. In den Landes gibt es gegen 200 Terpentinöl-Fabriken, die über den ganzen Terpentin-Distrikt zerstreut liegen. Darunter befinden sich einige sehr alte Anlagen, während die bedeutendsten jüngeren Datums und mit modernen Hilfsmitteln ausgerüstet sind[2])[3]). Vielfach wird noch immer das alte *Destillationsverfahren* über freiem Feuer unter Einführung von Wasser angewendet. Die kupferne Blase hat einen flachen oder wenig gewölbten Boden und einen zylindrischen, 15 bis 20 cm hohen Seitenteil, an den ein kegelförmiges Stück aufgenietet ist, dessen unterer Durchmesser 1 m und der obere 75 cm beträgt; auf dem oberen Rande ist eine gut eingeschliffene Scheibe aufgelötet, auf die der Helm aufgesetzt wird. Am Boden der Blase befindet sich ein 10 cm weites Abflußrohr, durch das das nach der Destillation zurückbleibende Kolophonium abgelassen wird. Auf halber Höhe ist ein Rohr angebracht, durch das die Blase aus einem oberen Behälter mit dem durch Erwärmen verflüssigten Terpentin gefüllt wird. Der Fassungsraum der Blase beträgt etwa 300 l. Am höchsten Punkt des Helmes ist ein mit Hahn verschließbarer Trichter angebracht, durch den das zur Destillation notwendige Wasser fließt. Die Destillation dauert etwas über eine Stunde; man kann also an einem Tage 8 bis 10 Destillationen ausführen. Die Ausbeute beträgt etwa 20 bis 25 % Terpentinöl und 65 bis 70 % Kolophonium, während der Verlust von 10 % auf die im Terpentin enthaltenen Verunreinigungen und Wasser zurückzuführen ist.

Die Verflüssigung und Kühlung der Dämpfe erfolgt durch eine kupferne, in einem Bottich mit fließendem Wasser umgebene Kühlschlange.

Wird der zur Destillation gelangende Terpentin ohne vorherige Reinigung verwendet („Distillation à cru“), so ist die Ausbeute an Öl zwar etwas höher, das zurückbleibende Kolophonium ist aber nicht nur unrein, sondern auch dunkel gefärbt. Es heißt „Brai“

---

[1]) Maydieu, Chimie et Industrie. Dix ans d'efforts scientifiques et industriels 1914—1924. Bd. I. S. 729.

[2]) Department of Commerce, Washington. World trade notes on chemicals and allied products 1 (1927), Nr. 16, S. 9.

[3]) R. Lienhart, Bull. Sciences pharmacol. 17 (1911), 161.

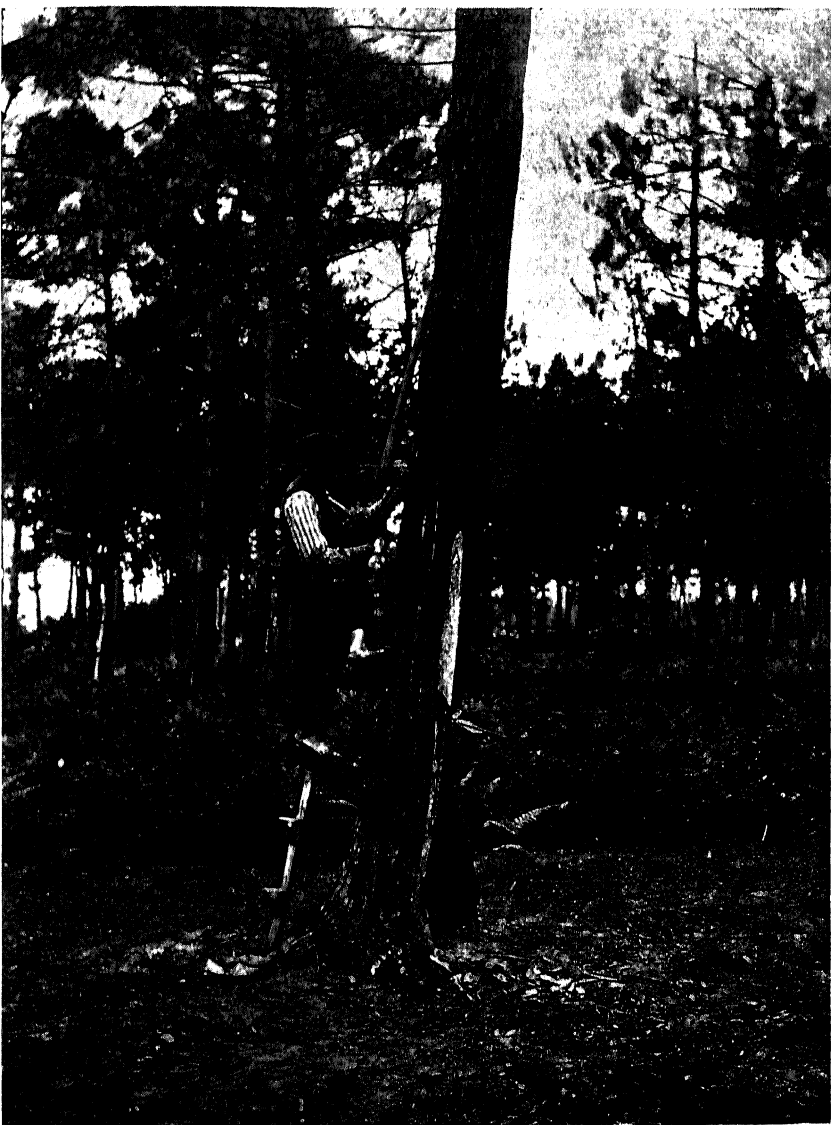



Fig. 9.

Französische Methode der Terpentingewinnung.

Aus den Berichten von Roure-Bertrand Fils.

und wird entweder durch Filtrieren geklärt oder auf Harzöl verarbeitet. Dies geschieht durch trockne Destillation über freiem Feuer unter Zusatz von etwas Kalk. Will man ein helles, klares Kolophonium gewinnen, so ist der Harzbalsam vor der Destillation sorgfältig durch Schmelzen, Dekantieren und Filtrieren zu reinigen („Distillation à térébenthine").

Das primitive Destillationsverfahren über freiem Feuer ist vielfach schon durch Anwendung von direktem und indirektem, gespanntem oder überhitztem Dampf bei Atmosphärendruck oder im Vakuum ersetzt. Die dafür veränderten Blasenkonstruktionen sind durch eine ganze Reihe von Patenten geschützt worden.

Gegenwärtig sind nach Dupont[1]) 5 verschiedene Arten von Apparaten in Benutzung:

1. Solche, die durch freies Feuer geheizt werden.
2. Solche ebenfalls mit freiem Feuer, bei denen zur Destillation Dampf, der in einem besonderen Kessel erzeugt wird, eingeleitet wird.
3. Apparate, die wie 1. und 2. diskontinuierlich, jedoch nur mit Dampf betrieben werden.
4. Dieselben, aber so eingerichtet, daß ununterbrochen Terpentin zufließt, während Kolophonium abläuft.
5. Kontinuierliche Destillation wie 4., aber unter Anwendung von Vakuum nach dem System Castets-Larran[2]).

Die unter Verwendung dieses Apparates erhaltenen Produkte sind heller und besser als das bisher im Departement Landes gewonnene Terpentinöl und Kolophonium. Auch sind die Ausgaben für die Heizstoffe geringer.

Eigenschaften. d_{15° 0,860 bis 0,870; α_D — 29 bis — 33°. Der Drehungswinkel wird beim Lagern des Öls, besonders bei sorgloser Aufbewahrung, kleiner[3]). Hierdurch erklären sich manche, von den obigen Zahlen abweichende Angaben.

Bei der Destillation gehen wenige Tropfen von 152 bis 155° über; etwa 85 bis 90 % sieden zwischen 155 und 165°[4]).

---

[1]) G. Dupont, Les essences de térébenthine. Paris 1926, S. 48.

[2]) Ebenda S. 59.

[3]) Siehe S. 33. Vgl. Dubroca, Journ. de Chim. et Phys. 5 (1907), 468, und Polack, Etude des mélanges doubles formés par l'oxalate d'éthyle avec l'essence de térébenthine. Bordeaux 1910, p. 4.

[4]) Einzelheiten der fraktionierten Destillation öls finden sich auf S. 25.

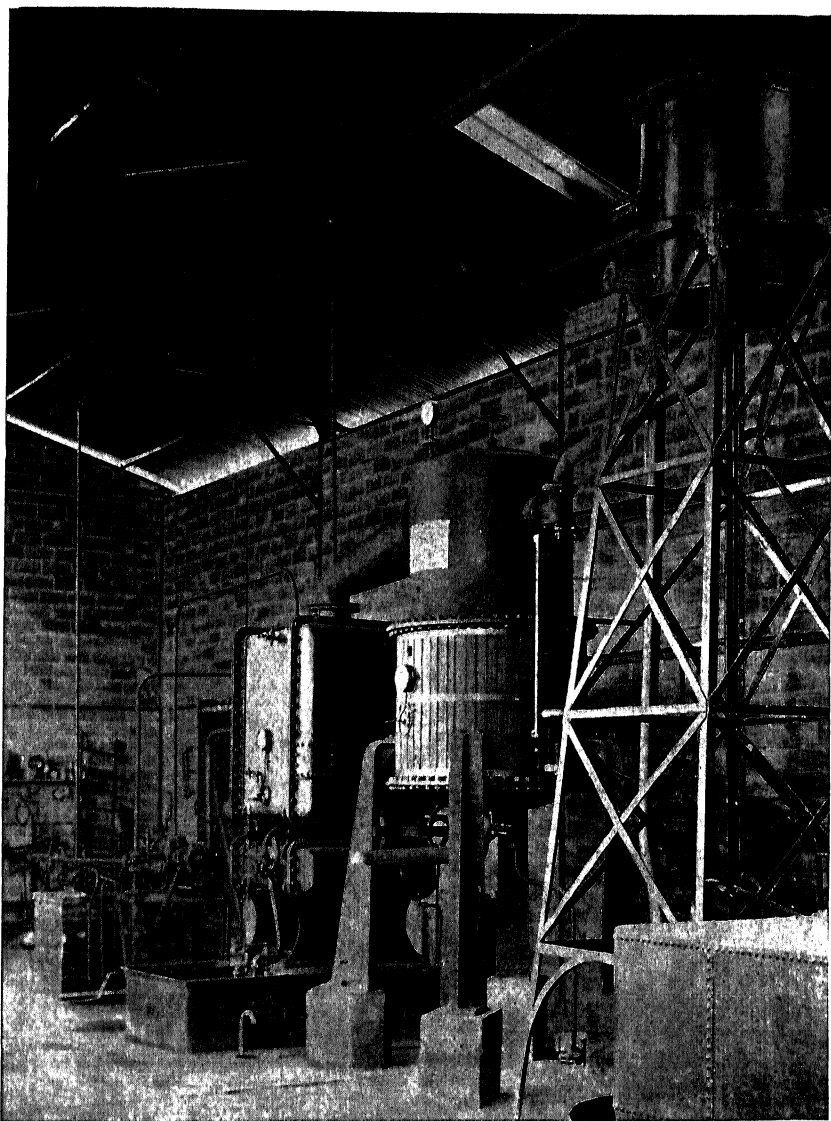



Fig. 10.

Moderne französische Terpentin-Destillationsanlage.

Aus den Berichten von Roure-Bertrand Fils.

Zusammensetzung. Ein französisches Terpentinöl hatte nach G. Dupont[1]) folgende Zusammensetzung: α-Pinen 63 %, β-Pinen 26,5 %, Fraktionsrückstand, der aus einem rechtsdrehenden Sesquiterpen, aus einem Keton, Pinolhydrat (Smp. 147 bis 148°; α — 147,2°), Dipenten (Tetrabromid, Smp. 126°) und einem rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff (d-Limonen)[2]) bestand, 10,5 %. Die Trennung und Bestimmung der Bestandteile gelang durch systematische wiederholte fraktionierte Destillation von 12 kg Terpentinöl und Untersuchung der Fraktionen nach der physikalischen Methode von Darmois (Berechnung des Gehaltes an α- und β-Pinen aus dem optischen Drehungsvermögen der einzelnen Fraktionen).

29. Österreichisches (Neustädter) Terpentinöl.

Herkunft und Gewinnung. Die österreichische Terpentinindustrie wird ausschließlich in Niederösterreich betrieben und umfaßt dort das Gebiet um Wiener Neustadt. Es beginnt südlich von Mödling und reicht bis Neunkirchen im Süden und Hainfeld im Westen. Zur Terpentingewinnung, die neuerdings nach der Zapfbechermethode geschieht, dient die Schwarzkiefer oder -föhre *Pinus nigra* Lk. (*P. laricio* Poir.), die angezapft wird, wenn sie ein Alter von mindestens 50 Jahren erreicht hat.

Am Fuße des Stammes wird dicht über dem Boden der Zapfbecher angebracht. Darüber wird die Rinde und ein Teil des Splintes mit einem gekrümmten Beil (Texel) nach und nach bis etwa 35 bis 45 cm Höhe abgeschlagen. Der Terpentin läuft aus dieser Wunde größtenteils in den Becher. Er führt den Namen Rinnpech und wird von Zeit zu Zeit ausgeschöpft. Ein Teil bleibt am Stamme haften, er wird nach beendeter Ernte abgescharrt und heißt „Scharrpech". Um das Vernarben der verwundeten Stelle des Baumes, die sich auf ²/₃ des Stammumfanges erstreckt, zu verhindern, wird in der Zeit der Harzernte, d. i. von Mitte März bis Ende September, wöchentlich zweimal ein kleiner Teil der Rinde abgehackt, so daß in 15 bis 20 Jahren ²/₃ des Stammumfanges bis zu einer Höhe von 5 bis 6 m entrindet sind. In den darauffolgenden 5 bis 10 Jahren

[1]) Chimie et Industrie 8 (1922), 549.

[2]) G. Dupont u. M. Barraud, Bull. de l'Institut du Pin 1928, 77.

wird die Hälfte des restlichen Drittels der Rinde in derselben Weise behandelt. Nach Ablauf von 25 bis 30 Jahren ist der Stamm bis auf 1/6 des Umfanges bis zu einer Höhe von 5 bis 6 m seiner Rinde beraubt und zur Harznutzung unbrauchbar geworden.

Der größte Teil der niederösterreichischen Harzproduzenten ist genossenschaftlich organisiert. Diese Genossenschaft verarbeitet ungefähr 2/3 der Gesamtproduktion in zwei durchaus modern eingerichteten Dampfdestillationsanlagen. Die Ausbeute an Terpentinöl beträgt durchschnittlich 17,5 %, an Kolophonium 70 %. 100 Stämme geben etwa 300 kg Terpentin pro Jahr.

Die jährliche Produktion an Terpentin in dem oben beschriebenen Gebiete betrug um das Jahr 1880 nach Stöger[1]) 5000 t. In den Jahren 1900 bis zur Zeit des Kriegsausbruches ist die Produktion, weil wegen der niedrigen Weltmarktpreise für Harz und Terpentinöl nicht mehr rentabel, von Jahr zu Jahr zurückgegangen. Sie betrug 1914 etwa 3600 t. Inzwischen ist sie allmählich wieder auf 5000 t gestiegen.

Eigenschaften. Fünf früher von Schimmel & Co. untersuchte Muster hatten folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,863 bis 0,870, α_D — 36° 30′ bis — 39° 10′, $n_{D20°}$ 1,46905 bis 1,47033. Löslich in 6 u. m. Vol. 90 %igen Alkohols. Siedeverhalten im Ladenburgkölbchen (748 mm): 156 bis 158° 48 %, 158 bis 160° 32 %, 160 bis 165° 14 %, 165 bis 175° 8 %, Rückstand 10 %.

Nach Mitteilung der Piestinger Harzgenossenschaft zeigt das österreichische Terpentinöl jetzt folgende Konstanten, und zwar:

	Gewöhnliches dampfdestilliertes, sogenanntes „Neustädter-Terpentinöl“	Feinstes dampfdestilliertes Zapfbecher-Terpentinöl
Farbe	wasserhell	wasserhell
Geruch	angenehm frisch	sehr rein, mild
Spez. Gew. bei 15°	0,8618	0,8625
Drehung	— 39,4°	— 39,5°
Siedebeginn	153°	152,5°
Refraktion	1,4696	1,4698
Abdampfrückstand	0,65 %	0,11 %
Säurezahl	0,3	—
Verdunstungsprobe auf Papier	vollkommen flüchtig	vollkommen flüchtig

[1]) Mitteil. a. d. forstl. Versuchswesen in Österreich **1881**, 408; A. Tschirch u. G. Schmidt, Arch. der Pharm. **241** (1903), 570.

Zusammensetzung. Die Terpentinöle zweier Unterarten der Schwarzkiefer, *Pinus laricio* var. *β austriaca* Endl. und *Pinus laricio monspeliensis* hort. (Pyrenäen-Schwarzkiefer = *Pino salgareño*), untersuchten G. Dupont und M. Barraud[1]) genauer unter Verwendung ihrer zwei Meter langen Destillierkolonne. Das aus der österreichischen Schwarzkiefer gewonnene Terpentinöl bestand aus 96 % l-α-Pinen, 1 % d-Limonen (?; Dibromhydrat, Smp. 63 bis 64°), 1 % Sesquiterpen, 2 % Estern und Oxydationsprodukten, ganz geringen Mengen von β-Pinen und vielleicht von Caren. Die Autoren halten es für möglich, daß die Rechtsdrehung des Limonens auf die Gegenwart von Caren zurückzuführen ist. Die Entstehung von i- oder l-Limonen durch Isomerisation von l-α-Pinen wäre leichter zu erklären als die von d-Limonen.

Im Terpentinöl der Pyrenäen-Schwarzkiefer (aus Spanien stammend) waren 90 % l-α-Pinen, 4 % l-Limonen, 1,5 % Sesquiterpen und 4,5 % Oxydations- und andre Produkte enthalten. Im spanischen Öl hatte das l-α-Pinen ein weit geringeres Drehungsvermögen (etwa — 20°) als im österreichischen (etwa — 35°). Die Sesquiterpene beider Öle unterschieden sich ebenfalls, und zwar durch die Schmelzpunkte der Bromhydrate.

30. Spanisches Terpentinöl.

Herkunft und Gewinnung. In Spanien wird zur Terpentingewinnung hauptsächlich die Seestrandkiefer, die ja auch das französische Terpentinöl liefert, nämlich *Pinus pinaster* Sol. benutzt. Die gelegentlich wohl auch zur Harzung herangezogenen *Pinus pinea* L., *P. halepensis* Mill. sowie *P. laricio monspeliensis* hort. *(Pino salgareño)*[2]) spielen demgegenüber keine Rolle. Während die Seestrandkiefer in Frankreich meist als aufrechter und gerader Baum vorkommt, ist die gegen Kälte sehr widerstandsfähige spanische Seestrandkiefer im allgemeinen gewunden und wächst in gedrängten Büschen auf Granitboden. Die spanische Abart scheint auch mehr Terpentin als die französische zu liefern. So erhielt man nach G. Dupont und

[1]) Bull. Soc. chim. IV. 35 (1924), 784.

[2]) Über die Zusammensetzung dieses Öls siehe oben.

M. Soum[1]) aus der in der spanischen Ebene wachsenden Seestrandkiefer 5 kg und aus den 1300 m hoch zu findenden Bäumen 2 kg Terpentin aus je einer Verwundung (Carre). In Frankreich beträgt die Ausbeute bei ähnlicher Harzung in allen Fällen durchschnittlich nur 2 kg pro „carre".

Eigenschaften und Zusammensetzung. Während die Eigenschaften des spanischen Handelsöls mit denen des französischen übereinstimmen, ist die Zusammensetzung jenes nach Dupont und Soum[1]) deutlich von der des französischen Öls verschieden. Zur Untersuchung hatte ein aus den Gebieten der „*Union Resinera Española*" in Navas del Marques bei Avila stammendes Terpentinöl gedient, das folgende Konstanten aufwies: $d_{15°}$ 0,8705, $n_{D15°}$ 1,4723, $\alpha_D - 29,6°$. Die Prüfung des in 22 Fraktionen zerlegten Öls ergab, daß es 90 % Terpene, zum größten Teil aus l-α-Pinen ($\alpha_D - 34,75°$) bestehend, enthielt. β-Pinen war nur zu höchstens 10,7 % in dem Öl vorhanden (ermittelt auf Grund der Biotschen Regel). Außerdem wurde noch ein im französischen Terpentinöl nicht vorhandenes, unbekanntes Terpen und in der terpenfreien Fraktion ein hochdrehendes Sesquiterpen (Sdp. 258° [776 mm]; $\alpha_D + 28,25°$) gefunden. Letzteres war von dem Sesquiterpen des französischen Öls verschieden.

Schon vorher hatte A. Madinaveitia[2]) festgestellt, daß das spanische Terpentinöl neben viel α-Pinen wenig β-Pinen enthält.

Über ein spanisches Terpentinöl aus *Pinus halepensis* L. siehe S. 97.

31. Portugiesisches Terpentinöl.

Herkunft und Gewinnung. Nach einer amerikanischen Quelle[3]) sollen in Portugal die Kiefernwälder fast dieselbe Ausdehnung wie in Südfrankreich haben.

Wie G. Dupont[4]) berichtet, kommen in Portugal hauptsächlich 2 *Pinus*-Arten, die Seestrandkiefer, *Pinus pinaster* Sol., und die Pinie, *Pinus pinea* L., vor. Die letztere Art enthält

[1]) Bull. de l'Institut du Pin **1925**, 130.

[2]) Anales soc. española Fis. Quim. **20** (1922), 531; Chem. Zentralbl. **1923**, III. 1462.

[3]) Oil Paint and Drug Reporter **100** (1921), Nr. 21, S. 32.

[4]) Bull. de l'Institut du Pin **1924**, Nr. 7, S. 1.

nach den Angaben der portugiesischen Harzer zwar ebensoviel Harz wie die erste, doch entspricht das aus dem Terpentin von *Pinus pinea* gewonnene, bekanntlich limonenhaltige Öl für sich allein nicht den Anforderungen, die an eine Handelsware gestellt werden. Darum harzt man in Portugal die Pinien nur, wenn sie zusammen mit Seestrandkiefern in den Wäldern vorkommen. Das dort gewonnene Terpentinöl ist ein Gemisch der Öle der beiden Arten, und zwar ist im allgemeinen das Terpentinöl von *Pinus pinea* nur zu 3 bis 5 % vertreten. Die Harzung der Bäume erfolgt, wenn sie 20 bis 40 Jahre alt sind und einen Durchmesser von 25 bis 30 cm haben. Man harzt in ähnlicher Weise wie in Frankreich, aber insofern noch etwas anders, als man die Verwundungen weniger groß und nur bis zu 30 cm lang macht. Im Laufe von 8 Jahren werden 4 solcher Verwundungen mit besonderen Instrumenten angelegt, so daß die Bäume nach jeder Harzung 1 Jahr Ruhe haben und 30 bis 40 Jahre lang ohne Schädigung ihrer Entwicklung ausgebeutet werden können. Der gewonnene, sehr weiße Terpentin — eine Verwundung liefert 2,5 bis 3 kg — wird in den allermeisten Fällen noch in primitiven Apparaten über freiem Feuer der Destillation unterworfen, so daß die Qualität der erhaltenen Produkte (Terpentinöl und Kolophonium) darunter leidet. Die Größe der Produktion geht aus den auf S. 69 aufgeführten Zahlen hervor.

Eigenschaften. Ein im Laboratorium von Schimmel & Co. untersuchtes portugiesisches Öl zeigte d_{15° 0,8661, α_D — 32° 35′ und war demnach ein ausschließlich aus dem Terpentin der Seestrandkiefer gewonnenes Erzeugnis.

32. Griechisches Terpentinöl.

Herkunft und Gewinnung. Wie das spanische Terpentinöl, so hat auch das griechische erst seit einigen Jahren eine gewisse Bedeutung für den Handel[1]) erlangt. Terpentin wird in allen Provinzen Griechenlands gewonnen, und zwar ausschließlich aus der Aleppokiefer (*Pinus halepensis* Mill.), hauptsächlich auf die in Österreich gebräuchliche Art (s. S. 92), doch hat man auch mit der französischen Methode angefangen.

---

[1]) Vgl. S. 69.

Der Rohterpentin wird nur zum Teil direkt auf Terpentinöl und Kolophonium verarbeitet; hierbei werden 20 bis 26 % Öl und 70 % Kolophonium erhalten, während der Rest aus Wasser und mechanischen Beimengungen besteht. Der größte Teil des Öls wird aber nicht direkt aus Terpentin destilliert, sondern dieser wird zunächst den Mosten (bei Rotweinen nach Abzug von den Trestern) zugesetzt, einerseits um die Weine haltbarer zu machen, dann aber auch, um ihnen den beliebten harzigen Geschmack zu erteilen. Aus der harzhaltigen Weinhefe wird dann das Terpentinöl durch Destillation gewonnen, während der Rückstand auf Kolophonium und weinsauren Kalk weiterverarbeitet wird. Diese Herstellungsmethode erklärt den angenehmen, an Wein erinnernden Geruch des Öls[1]).

Eigenschaften[2]). Das Öl enthält häufig noch kleine Mengen Alkohol, die das spezifische Gewicht und den Siedebeginn herabdrücken. d_{15° 0,8605 bis 0,8680; α_D + 34 bis + 48°; n_{D20° 1,463 bis 1,474; löslich in 7 und mehr Vol. 90 %igen Alkohols. Bei der fraktionierten Destillation[3]) (bei 754 mm) gingen über: von 152 bis 156° 6 %, von 156 bis 157° 28 %, von 157 bis 158° 10 %, von 158 bis 159° 30 %, von 159 bis 160° 16 %, Rückstand 10 %.

Abweichende Eigenschaften besaßen zwei in Spanien aus Aleppokiefer-Terpentin gewonnene Öle. Fernandez[4]) beobachtete für $[\alpha]_D$ — 8,73°, während Dorronsoro[5]) als spezifische Drehung + 0°50′ bis + 4°15′ und für d_{15° 0,8721 bis 0,8808 angibt.

Zusammensetzung. Griechisches Terpentinöl besteht zum weitaus größten Teile aus d-α-Pinen von besonders hoher Drehung, so daß man es mit Vorliebe als Ausgangsmaterial

[1]) Utz, Apotheker-Ztg. **19** (1904), 678. — Tschirch u. Schulz, Arch. der Pharm. **245** (1907), 156.

[2]) Vgl. auch: Sakellarios, Chem. Industrie **41** (1918), 230. — Tsakalotos, Journ. de Pharm. et Chim. VII. (1915).

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1905**, 66. Vgl. auch J. Parry, Perfum. and Essent. Oil Record **2** (1911), 210. — Vèzes, 8. International Congress of applied Chemistry, Bd. XII, S. 211. — Siehe auch unter Italienisches Terpentinöl, S. 121.

[4]) Vortrag vor der spanischen Gesellschaft für Physik und Chemie am 8. Nov. 1909; Chem. Ztg. **33** (1909), 1341.

[5]) Estudio Quimico de Esencias naturales españolas. Memorias de la Real Academia de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales de Madrid **29**, 1919.

benutzt, wenn es gerade auf diese optische Eigenschaft ankommt. E. Gildemeister und H. Köhler[1]) isolierten aus dem griechischen Öle ein d-α-Pinen von folgenden Eigenschaften: Sdp. 156° (760 mm), $d_{15°}$ 0,8642, α_D + 40° 23′, $n_{D20°}$ 1,46565.

Die höher siedenden Fraktionen des Öls von *Pinus halepensis* sind von G. Dupont[2]) untersucht worden. In der von 220 bis 235° ($d_{25°}$ 0,9320; α_J + 0,37°) siedenden Fraktion fand er 39,5 % Bornylacetat (Borneol, Smp. 206 bis 207°, saures Phthalat, Smp. 155 bis 156°). Die Fraktion von den Eigenschaften: Sdp. 255 bis 258°, $d_{25°}$ 0,9092, α_J − 8,75° bestand der Analyse, der Molekularrefraktion und dem kryoskopischen Verhalten nach aus einem bicyclischen Sesquiterpen, das in seinen Eigenschaften, bis auf den Schmelzpunkt des Nitrosits, dem Caryophyllen sehr ähnelte. Das Nitrosit schmolz bei 148 bis 149°, während der Schmelzpunkt des Caryophyllennitrosits bei 115° liegt. Nach Dupont hat frisches Terpentinöl der Aleppokiefer annähernd folgende Zusammensetzung: d-α-Pinen 95 %, inaktives Bornylacetat 1,14 %, Sesquiterpen 3,8 %.

33. Russisches Terpentinöl.

Herkunft und Gewinnung. In der Literatur wird bekanntlich häufig das russische Kienöl als russisches Terpentinöl bezeichnet. Diese falsche Bezeichnungsweise rührt nach J. Maisit[3]) daher, daß es in der russischen Sprache kein besonderes Wort für Kienöl gibt, und daß dieses Öl und Terpentinöl dieselbe Bezeichnung *„Skipidar“* haben. — Das in den Handel gelangende Produkt ist zum größten Teil tatsächlich Kienöl, da in Rußland überhaupt nur ganz geringe Mengen Terpentinöl produziert werden. Vor dem Kriege gewann man bis zu 150000 Pud[4]) Kienöl, aber nur 5000 bis 10000 Pud Terpentinöl jährlich. Eine Kiefernharznutzung findet in Rußland seit dem Jahre 1780 statt. Sie wurde zuerst in der Welsker Statthalterei des Gouvernements Wologda, später in dem Gebiete des Flusses Waga nach Art des amerikanischen Box-Systems betrieben.

[1]) Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 429.
[2]) Compt. rend. 174 (1922), 395.
[3]) Arch. der Pharm. 261 (1923), 207.
[4]) 1 Pud = 16,38 kg.

Nach einem Bericht von A. Kind[1]) in der „Russischen technischen Gesellschaft“ kamen für die Gewinnung von Kien- und Terpentinöl 4 Distrikte des alten russischen Reiches in Betracht. Die Nordregion umfaßt die Gouvernements Archangelsk und Wologda, insbesondere zwischen den Flußläufen des Waga und der Norddwina. Es wird hier nur wenig Sierny- oder eigentliches Terpentinöl, hauptsächlich aber Ofenterpentin- oder Kienöl gewonnen. Die Nordostregion umfaßt die Gouvernements Wjatka und Perm, wo an den schiffbaren Flüssen und längs der Eisenbahnlinien viel Terpentinöl in Kleinbetrieben destilliert wird. Zu der Zentralregion gehören die Gouvernements Wladimir, Kasan, Kostroma und Nischnij-Nowgorod; besonders längs der Wolga waren in Staats- und Privatwaldungen mittelgroße Gesellschaften tätig. Zu der Nordwestregion rechnet Kind die Gouvernements Wilna, Wolhynien, Grodno, Kowno, Minsk und Mohilew, die jetzt teilweise zu Polen und Litauen gehören. Vor allem längs der Eisenbahnlinien, weniger am Flusse Njemen wird in Privatwaldungen Terpentinöl gewonnen.

Eigentliches, d. h. durch Destillation aus dem Terpentin hergestelltes Terpentinöl, scheint hauptsächlich in der Nordregion hergestellt zu werden, aber auch in Polen sind, wie H. Schelenz[2]) mitteilt, seit 1908 Wälder im Fürstentum Lowicz, ferner bei Skiernewice und bei Konsk auf französische Art geharzt worden.

In den Gouvernements Archangelsk und Wologda bedecken die mit *Pinus silvestris* L., und nur dieser Baum kommt im allgemeinen hier in Frage, bestandenen Wälder eine Fläche von 1 000 000 ha[3]). Die Harzung geschieht in Abteilungen und, um eine vollständige Erneuerung der Wälder zu gewährleisten, im Umlauf von etwa 60 bis 80 Jahren. Man bestimmt zur Harzung die Bäume, deren Durchmesser in Mannshöhe 25 cm nicht überschreitet, und die nicht über 35 cm am Grunde des Stammes haben. Zunächst werden die Bäume von unten aus auf 1 m Höhe abgeschält, und zwar rings um den Stamm herum, so

[1]) Oil and Colour Trades Journal vom 10. u. 15. 4. 1915; Seifensieder-Ztg. 42 (1915), 645.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 29 (1916), I. 251.

[3]) Nach M. Vèzes, L'Industrie résinière en Russie. Bordeaux 1902. Bearbeitet nach den bei Gelegenheit der Weltausstellung 1900 erfolgten Veröffentlichungen der Verwaltung der Kaiserlich russischen Apanagen.

daß nur ein Streifen von etwa 5 cm Breite stehen bleibt, der „Riemen“ („Courroie“) genannt wird. Durch das Stehenlassen des Rindenstreifens wird die Saftströmung nicht unterbrochen und somit verhindert, daß der Baum abstirbt. Im folgenden Jahre wird die Entrindung um 1 m nach oben fortgesetzt und so fort während 5 Jahre. Im fünften Jahre entfernt man auch den „Riemen“, worauf der Baum vertrocknet und eingeht. Infolge des in den dortigen Gegenden herrschenden kalten Klimas läuft der Terpentin nicht in flüssigem Zustande am Stamm herunter, wie dies in Amerika, Frankreich und Österreich der Fall ist; er kann deshalb nicht wie dort in am Stamme angebrachten Behältern gesammelt werden; man beschränkt sich darauf, in jedem Herbst die eingetrocknete, galipotähnliche Masse von der Wunde abzukratzen und sie in daruntergehaltenen Säcken aufzufangen. Das so gesammelte Harz ist bis zu 20 % mit Holzstückchen verunreinigt. Im Durchschnitt liefert ein Baum nicht mehr als 50 g Galipot im Jahre, was, verglichen mit dem Erträgnis in den andern Ländern, kläglich genannt werden muß. Der jährliche Ertrag an Galipot in den obengenannten Gouvernements betrug zu Anfang dieses Jahrhunderts etwa 400 Tonnen.

Die zur Gewinnung von Terpentinöl aus dem abgekratzten Harz dienenden Destillationsanlagen werden im Walde errichtet. Sie enthalten je 1 bis 2 kupferne, mit einem Siebboden versehene Blasen von 2 bis 3 Tonnen Inhalt. Man heizt mit offenem Feuer und destilliert das Terpentinöl ohne Zusatz von Wasser direkt ab. Obwohl die gröbsten Verunreinigungen auf dem Siebboden zurückgehalten werden, ist das hinterbleibende Kolophonium, das noch heiß in Fässer gelassen wird, sehr unrein. Die sich auf dem Siebboden ansammelnden Holz- und Rindenstückchen („Croûtes“) werden zur Pechfabrikation verwendet.

Das gewonnene Öl, das Harzterpentinöl („Essence de térébenthine de résine“) heißt, zum Unterschied von dem durch trockne Destillation des Kienholzes erhaltenen Kienöl („Essence de térébenthine de four“), ist von brauner Farbe und hat einen unangenehmen Geruch, der nur entfernt an das mit Wasserdampf gewonnene Terpentinöl erinnert.

Die Destillation des Galipots liefert: 10 % Harzterpentinöl, 50 % Kolophonium, 40 % Croûtes und Verlust. Auf sorgfältige Weise gewonnener Terpentin gibt 12 bis 16 % Ausbeute an Öl.

Die Produktion an Terpentinöl im Gebiete der oben erwähnten beiden Gouvernements betrug jährlich 40 000 kg. Die nach der Harzung abgestorbenen Bäume wurden gefällt, und das harzreiche Holz auf Kienöl verarbeitet.

Neuerdings hat die russische Regierung[1]), um eine einheimische Kolophonium- und Terpentinölindustrie zu begründen, mit dem Bau von 5 Kolophoniumwerken, und zwar in den Gouvernements Brjansk, Pensa, Nischnij-Nowgorod und Archangelsk, sowie in Weißrußland begonnen. Als erstes ist das Werk in Altuhow (Brjansk) fertig geworden, wo man Ende 1926 die Arbeit aufgenommen hat. Der Fabrik sind zur Gewinnung des Rohterpentins 2000 Dessjatinen[2]) Wald zugewiesen worden. Die Zahl der in dem Werk Beschäftigten beträgt 1350. Vorläufig ist die Lage dieser Industrie wenig aussichtsvoll[3]).

Eigenschaften[4]). Da im außerrussischen Handel auch das russische Kienöl in der Regel als russisches Terpentinöl bezeichnet zu werden pflegt und somit beide Öle nicht auseinandergehalten werden, so kann nicht angegeben werden, ob und inwiefern sich das Terpentinöl vom Kienöl unterscheidet. Selbst die Anwesenheit von Brenzprodukten kann nicht als Unterscheidungsmerkmal gelten, da ja auch das russische Terpentinöl, wie oben gezeigt wurde, über freiem Feuer, ohne Wasserzusatz destilliert wird.

An zuverlässig echten destillierten Ölen wurden die folgenden Werte festgestellt: d_{15° 0,864 bis 0,867, $\alpha_D + 7°41'$ bis $+ 24°$[5]). Im Gegensatz hierzu stellten G. W. Pigulewski und J. A. Plotnitzki[6]) bei 2 Terpentinölen von *Pinus silvestris* L. Linksdrehung fest, und zwar: $\alpha_D - 17{,}48°$ und $- 13{,}94°$; n_D 1,469 bis 1,489.

Bei der Destillation gingen in einem Fall 68 % zwischen 155 und 160° über.

Reinen russischen Terpentin gewann A. Arbouzoff[7]), indem er in die Stämme von *Pinus silvestris* nach Entfernung der Rinde

---

[1]) Chem. Industrie 50 (1927), 35, 1213.

[2]) 1 Dessjatine = 1,093 ha.

[3]) Chem. Industrie 51 (1928), 451.

[4]) Maisit sowie Schelenz *loc. cit.*; Parry, Chemist and Druggist 81 (1912), 655.

[5]) Schkatelow, Chem. Zentralbl. **1908**, I. 835.

[6]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 51 (1920), 81; Chem. Zentralbl. **1923**, IV. 463.

[7]) Bull. de l'Institut du Pin **1927**, 137, 140.

ein rundes Loch von 4 cm Durchmesser 1,5 cm tief in die Kambialschicht bohrte und das bald ausfließende Harz unter Luftabschluß durch ein Blechrohr in einen Behälter leitete. Aus diesem Rohmaterial wurde durch Wasserdampfdestillation bis zu 37 % eines Terpentinöls ($\alpha_{D20°}$ der ersten Fraktionen + 37,93°) erhalten, das durchschnittlich 87 % α-Pinen (d 0,8625; $[\alpha]_D$ + 40,79°), aber kein β-Pinen enthielt. Demnach ähnelte das Terpentinöl der russischen *Pinus silvestris* dem Terpentinöl von *Pinus halepensis.*

Über die Eigenschaften von in Deutschland gewonnenem Kiefernterpentinöl siehe S. 107.

Zusammensetzung. In dem, wie ausdrücklich bemerkt wird, aus Harz destillierten, russischen Terpentinöl fand J. Schindelmeiser[1]) β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126°) Sylvestren und Dipenten.

Maisit[2]) gewann aus einem aus der Gegend von Waga stammenden Harz durch Wasserdampfdestillation 12 % eines Terpentinöls mit folgenden Konstanten: Siedeverhalten 155 bis 200° (762 mm), $d_{20,5°}$ 0,862, α_D + 7°41′, n_D 1,469. Die Destillation bei gewöhnlichem Druck ergab folgende Fraktionen: 152 bis 160° 37,17 %, 160 bis 165° 52,96 %, 165 bis 170° 5,13 %, 170 bis 180° 1,97 %, 180 bis 200° 0,79 %, Rückstand 1,97 %.

Ein andres, von einer Exportfirma aus Archangelsk unter der Bezeichnung „*Sernij skipidar*" erhaltenes Terpentinöl hatte nach Maisit die Konstanten: $d_{18°}$ 0,864, α_D + 9°53′ und enthielt d-α-Pinen (Monochlorhydrat, Smp. 126°), d-Sylvestren (Dichlorhydrat, Smp. 72 bis 73°), Dipenten und l-Limonen (Dichlorhydrat, Smp. 32 bis 34°), Terpineol, Aceton (Jodoformreaktion von Lieben und Nitroprussidreaktion von Legal) und mehrere bei 160 bis 165° siedende Kohlenwasserstoffe.

Mit diesen Befunden schwer in Einklang zu bringen ist eine Mitteilung von Zelinski und Alexandroff[3]), die aus russischem Terpentinöl durch mehrmaliges Behandeln des Vorlaufs mit Permanganatlösung einen hochdrehenden Kohlenwasserstoff gewonnen haben, $[\alpha]_D = -70°45'$, den sie für l-Pinen ansahen, obwohl er kein Nitrosochlorid lieferte.

[1]) Chem.-Ztg. **32** (1908), 8.

[2]) *Loc. cit.,* siehe auch Pharm. russ. Journ. **1912**, Nr. 1 bis 6.

[3]) Chem.-Ztg. **26** (1902), 73.

Da in Rußland auch gelegentlich andre Pinaceen als *Pinus silvestris* L. zur Terpentingewinnung herangezogen werden und ihr Terpentinöl dem gewöhnlichen Handelsprodukt beigemischt werden dürfte, so ist eine Arbeit von W. Schkatelow[1]) von Interesse, der den Terpentin einiger Coniferen in den verschiedensten Gegenden Rußlands sorgfältig gesammelt und destilliert hat. Für die einzelnen Öle wurden folgende Eigenschaften gefunden:

Harzsaft aus	Ölausbeute	$[\alpha]_D$	d
Pinus abies (Abies excelsa)[2])	13,4 %	— 13,2°	0,873 (15°)
Larix sibirica	14,13 %	— 14,3°	0,870 (19°)
Pinus cembra	6 %[3])	+ 14,04°	0,865 (15°)
Pinus taurica (Pinus laricio Pallasiana)	20 %	— 75,9°	0,861 (19°)
Abies sibirica	28 %	— 35,6°	0,8751 (19°)

Das freiwillig aus Verwundungen der taurischen Schwarzkiefer, *Pinus laricio Pallasiana* Endl. = *Pinus taurica* hort. (Krim), ausgeflossene Harz destillierte J. Maisit[4]) mit Wasserdampf. Dabei gewann er 12,5 % eines farblosen Öls mit folgenden Konstanten: d_{20° 0,864, α_D — 21° 22′, $[\alpha]_{D20^\circ}$ — 24,92°, n_{D20° 1,47387. Die weitere Destillation des Öls ergab folgende Fraktionen: 155 bis 158°, 63,89 % (α_D — 11° 33′), 158 bis 160°, 15,28 % (α_D 11° 43′), 160 bis 180°, 12,50 % (α_D — 11° 46′), Rückstand 8,33 %. Das Öl bestand fast ausschließlich aus l-α-Pinen (Chlorhydrat, Smp. 127 bis 128°). β-Pinen konnte in der Fraktion 158 bis 160° nach der Wallachschen Oxydationsmethode nicht nachgewiesen werden. Die niedrig siedende Fraktion enthielt kleine Mengen von Aceton.

Zwei von G. W. Pigulewski und J. A. Plotnitzki[5]) untersuchte Terpentinöle derselben Conifere zeigten die optische Drehung α_D — 32,11° und — 32,53°.

[1]) Moniteur scientifique IV. **22** (1908), I. 217; Chem. Zentralbl. **1908**, I. 2097.

[2]) Im Original fehlen leider die bei den Abieteen so wichtigen Autornamen!

[3]) Etwa 30 % des Öls gingen von 155 bis 156° über und hatten die optische Drehung $[\alpha]_D$ + 17°.

[4]) Chem.-Ztg. **47** (1923), 169.

[5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **51** (1920), 81; Chem. Zentralbl. **1923**, IV. 463.

Bei der Wasserdampfdestillation des Holzes von *Pinus taurica* Lodd. gewann A. P. Kondratski[1]) 0,75 bis 1,5 % ätherisches Öl: $d_{20°}$ 0,862; α_D — 29°44′.

34. Deutsches Terpentinöl.

Herkunft und Gewinnung. Das deutsche Terpentinöl hat im Welthandel niemals eine Rolle gespielt. Wenn gegenwärtig überhaupt noch eigentliches Terpentinöl, d. h. solches aus Terpentin, gewonnen wird, so sind dessen Mengen jedenfalls ganz unbedeutend. Anders war es im Weltkriege, als Deutschland von der Zufuhr der ausländischen Terpentinöle abgeschnitten war. Damals wurde das Problem der Terpentingewinnung aus Kiefern und Fichten von verschiedenen Seiten aufgenommen und gründlich bearbeitet. Es wurden auch ganz schöne Ergebnisse erzielt, deren Ausnutzung aber nur unter dem Druck der Kriegsverhältnisse möglich war. Später konnte das deutsche Terpentinöl den Wettbewerb mit den billigeren amerikanischen, französischen und andern Ölen nicht aushalten, und es mußte daher die mit viel Fleiß und Mühe in die Wege geleitete Coniferenharzung in Deutschland wieder aufgegeben werden.

Jedenfalls dürfen die verdienstvollen Arbeiten nicht ganz der Vergessenheit anheimfallen, weshalb an dieser Stelle über einige der wichtigeren berichtet werden soll. Im übrigen kann auf die umfangreiche Literatur, die sich an diese Untersuchungen knüpfte, nur hingewiesen werden.

Versuche, das auf den Schälwunden der Fichte (*Picea excelsa* Lk.) erhärtete Harz nutzbar zu machen, hatten nach Mitteilung der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg[2]) wenig befriedigt, da dieses so gewonnene Harz fast kein Terpentinöl mehr enthielt. Dagegen sind die Bemühungen, Harz aus der gemeinen Kiefer (*Pinus silvestris* L.) zu gewinnen, erfolgreicher gewesen. Solche Versuche hatten von Mitte Juni bis Oktober stattgefunden und ein äußerst günstiges Ergebnis geliefert. Trotz des späten Beginnens der Versuche und ungünstiger Witterung wurden an einzelnen Stämmen 5 kg Terpentin gewonnen.

Nach dem dabei angewandten Kienitzschen Verfahren[3]), das sich durch Verwertung der Erfahrungen bei der Terpentinnutzung in Russisch-Polen und

---

[1]) Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut, Moskau **1924**, H. 10, S. 96.

[2]) Seifenfabrikant **36** (1916), 78.

[3]) Papier-Ztg. **1916**, Nr. 16; Seifensieder-Ztg. **43** (1916), 310.

in Niederösterreich ergab, werden die zur Harzung bestimmten Bäume Anfang Februar mittels eines Schnitzmessers oder eines scharfen Beiles streifenweise vom Boden bis auf 1 m gerötet (d. h. von der Borke befreit), wozu man die grobe Rinde in einer Breite von etwa 20 cm glättet; das Cambium darf dabei nicht verletzt werden. Je nach seiner Stärke kann der Baum drei bis fünf solcher Streifen erhalten. In diese Streifen werden möglichst dicht am Erdboden 25 cm hohe und 10 cm breite „Lachten" (flache, glatte Stellen) mit dem Plätzdechsel gehauen. Diese Lachten gehen durch das Cambium bis aufs Holz. Der Dechsel ist eine kleine gebogene Hacke mit einer 6 cm breiten Schneide, die zum Stiele rechtwinklig steht. Auf diesen Lachten sammelt sich das austretende Harz und fließt nach unten ab. Hierauf werden am unteren Ende der Lachte mittels einer Art Hohlstemmeisens, des „Grandeleisens", einfache, möglichst glatte, napfförmige Löcher, die „Grandeln", in den Stamm gehauen, damit sich in ihnen später das herabfließende Harz sammeln kann. Die Grandeln haben eine Tiefe von 7 bis 8 cm, vor ihnen wird zur Vergrößerung ein 15 cm langer und 4 cm breiter Zinkblechstreifen mit dem Vorschläger eingeschlagen. Diese Arbeit wird bis spätestens Ende April ausgeführt, und so werden sämtliche zur Harzgewinnung bestimmten Stämme, das sind solche, die in einigen Jahren gefällt werden sollen, vorbereitet.

Die Harzgewinnung gründet sich darauf, daß nur die letzten zwei bis drei Jahresringe Harz führen, das nach ihrer Verwundung ausfließt.

Etwa Mitte April erscheint auf den Lachten Balsamharz in Form kleiner Tröpfchen und fließt allmählich in die Grandeln ab. Von da ab werden die Lachten aller 3 bis 4 Tage an ihrem oberen Rande mit dem Plätzdechsel 3 bis 4 mm tief durchgehauen („geplätzt") und gleichzeitig etwas nach oben verlängert. Dieses Plätzen hat den Zweck, die Harzkanäle offen zu erhalten. Nach mehrmaligem Plätzen überzieht sich die Lachte durch allmähliches Verdunsten des Terpentins mit einer Harzkruste, die von Zeit zu Zeit mit einem Scharreisen abgekratzt wird, um rascheres Abfließen des austretenden Harzes in die Grandeln zu ermöglichen. Das hierbei anfallende Scharrharz wird in einem Schürzensack gesammelt, der mit den beiden unteren Ecken mittels Pfriemens am Baume befestigt wird. Sobald sich die Grandeln gefüllt haben, wird das Harz mit einem eisernen Löffel in ein Holzgefäß (Stippel) geschöpft, an das ein Stück Bandeisen zum Abstreifen des Harzes vom Löffel befestigt ist. Das sich in den Grandeln ansammelnde „Balsamharz" ist besser als das von der Oberfläche der Lachten abgekratzte „Scharrharz" und wird daher gesondert aufbewahrt; hierzu dienen in der Nähe der Gewinnungsstelle an schattigen Orten eingegrabene Fässer mit verschließbarem Füllloch.

Wenn Ende September der Harzfluß aufhört, werden die Lachten scharf abgekratzt.

Am Ende des ersten Harzungssommers hat die Lachte eine Höhe von etwa 35 bis 40 cm erreicht. In den folgenden Jahren schreiten sie immer weiter nach oben fort.

Das austretende Harz muß also einen immer längeren Weg zurücklegen und verkrustet dabei. Man gewinnt im Laufe der Zeit immer mehr Scharrharz und weniger Balsamharz. Das Harzen soll während der letzten 5 Jahre vor dem Abtrieb Platz greifen.

Eine Verschlechterung des Holzes durch Fäulnis, die das Aufhören der Harznutzung der Fichte herbeigeführt hat, ist bei der Kiefer nicht zu befürchten.

Eine ganz andere Methode der Harzgewinnung, die eine viel bessere Ausnützung des im Terpentin enthaltenen flüchtigen Öls, des Terpentinöls, erlaubt, empfahl H. Wislicenus[1]). Er ist der Ansicht, daß die bisherige Gewinnungsweise des Balsamharzes in unsern Kiefernwaldungen als ein technisch und wirtschaftlich unvollkommenes Produktionsverfahren bezeichnet werden muß, denn die Kiefer führt im Holze Balsam mit etwa 35 % Terpentinöl, wovon gewöhnlich nicht viel mehr als der dritte Teil gewonnen wird. Wislicenus erhielt aus dem ursprünglichen Balsam der Kiefer 36 bis 38 % Terpentinöl, während in dem frischgeflossenen Harz nach einer Stunde bzw. einem Tage nur noch etwas über 26 % Öl zu finden war, während nach mehreren Tagen auf offenen Grandeln gewonnenes Harz nur noch 14 bis 15 % Terpentinöl, wiederholt auch weniger, enthielt. Altes Fichten-Scharrharz gab bei der Wasserdampfdestillation nur noch 3 % Terpentinöl. Überdies sind die Harzmassen, die man aus offenen Lachten und Grandeln gewinnt, stets so stark durch Borkensplitter, Nadeln, Bodenschmutz, Insekten usw. verunreinigt, daß das Material eine lästige und verteurende Trennung von diesen 2 % und darüber betragenden Fremdstoffen erfordert.

Nach Wislicenus bohrt man, wie bei dem von Kubelka[2]) empfohlenen Verfahren, durch eine starke Borkenstelle ein etwa 2,5 bis 3 cm weites Loch durch den Splint bis in die ersten Kernschichten und — nach Kubelka — von diesem Loch aus mit dem Schneckenbohrer zwei Harzkanäle. Man kann ebenso gut die Harzkanäle von außen tangential durch den Splint auf das erste Bohrloch hin bohren, was wenigstens bei den tief am Stamme angelegten ersten Bohrungen leichter ist und den Vorteil bietet, die Wundkanäle von außen ohne Lockerung der Sammelflasche nachzufrischen und spiralförmig über den Stammumfang fortzusetzen. Die beiden letzten Kanalbohrungen werden mit gut schließenden Korken verschlossen, während man in die erste Bohrung den Hals einer Rotwein- oder Mineralwasserflasche hineinführt. Die Flaschen sitzen sofort genügend fest, werden aber nach einem Tag unerwartet stark weiter von selbst durch die Wucherung der verletzten Rinden und Holzteile festgehalten und durch Spuren von austretendem und verkrustendem Harz luftdicht abgedichtet. In den Flaschen sammelt sich rasch leichtflüssiger, blaßgelber, öliger Balsam, der 36 bis 38 % Terpentinöl enthält. Selbst in gut verschlossenen Flaschen setzt sich aus dem Balsam ein weißer Niederschlag ab. Auch bei der hier beschriebenen Terpentingewinnung ist Nachfrischen der Bohrwunden, oder besser, sind Neubohrungen etwa ein- bis zweimal in der Woche, sofern warmes Wetter herrscht, ganz unumgänglich. Denn auch bei der geschlossenen Abzapfung läßt der Harzfluß bei kühlerem Wetter am zweiten Tag meistens nach und hört nach 3 bis 4 Tagen fast auf.

[1]) Chem.-Ztg. 40 (1916), 559. — Forstliche Wochenschrift Silva 1917, Nr. 11. — Zur deutschen Terpentingewinnung mit geschlossenen Baumverwundungen. Naturwiss. Zeitschr. f. Forst- und Landwirtschaft. 1917. — Ebenda 16 (1918), 53.

[2]) Österreich. Forst- u. Jagdzeitung 1915.

Von weiteren Arbeiten über die Terpentingewinnung in Deutschland während des Krieges seien erwähnt:

F. Henrich, Chem.-Ztg. **40** (1916), 673. — E. R. Besemfelder, Die Harzquellen Deutschlands. Chem.-Ztg. **40** (1916), 997; Chem. Industrie **40** (1917), 1. — Chem.-Ztg. **41** (1917), 258. — C. G. Schwalbe, Chem.-Ztg. **41** (1917), 257. — Derselbe, Harz und Terpentin aus deutschem Walde. Zeitschr. f. Forst- und Jagdwesen **47** (1915), 95; **48** (1916), 99. — G. Austerweil, Chem.-Ztg. **41** (1917), 233. — Mitteilung des Kriegsausschusses für pflanzliche und tierische Öle, Die Seife **2** (1917), Nr. 22. — C. von Tubeuf, Naturwiss. Zeitschr. f. Forst- u. Landwirtsch. **16** (1918), 2, 78. — E. Münch, ebenda 18. — Über die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Kiefernharznutzung. Arb. aus der Biologischen Reichsanstalt f. Land- u. Forstwirtsch. Berlin-Dahlem **10** (1919), 1; Angew. Botanik **2** (1920), 76. — Gundel, Über die Harznutzung im Jahre 1917. Naturwiss. Zeitschr. f. Forst- u. Landwirtsch. **16** (1918), 28. — G. Auerochs, ebenda 35. — Köhl, ebenda 43. — M. Kienitz, Versuche über den Einfluß der Art der Verwundung auf den Balsamfluß der gemeinen Kiefer. Ebenda 61. — Merkblatt des Kriegsausschusses für pflanzliche und tierische Öle und Fette. Ebenda 70. — J. E. Brauer-Tuchorze, Die Seife **3** (1918), 182. — Über den Stand der Harznutzung in Deutschland usw. Industrie- u. Handelsztg. **1923**, Nr. 104, Beiblatt.

Eigenschaften. Über die Eigenschaften des deutschen Terpentinöls von *Pinus silvestris* L. liegen nur wenige Beobachtungen vor. Schimmel & Co. stellten an einem von H. Wislicenus gewonnenen Öl (Ausbeute 32 %) fest: d_{15° 0,8660, α_D + 17° 15′, n_{D20° 1,46560, löslich in 6 u. mehr Vol. 90 %igen Alkohols; S. Z. 0,3, E. Z. 1,9.

Bei der Fraktionierung mit Perlenkolonne[1]) wurden bei 750 mm Luftdruck folgende Fraktionen erhalten:

159 bis 160°	16 %,	α_D + 20° 40′
160 „ 161°	33 %,	α_D + 19° 55′
161 „ 163°	30 %,	α_D + 18° 10′
163 „ 172°	13 %,	α_D + 13° 50′
Rückstand:	6 %,	α_D + 1° 30′

[1]) s. C. von Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation. Miltitz bei Leipzig 1923, S. 720, Fig. 121.

F. Henrich[1]) fand $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,8464 bis 0,8624(?), $[\alpha]_D$ + 10°58′ bis + 17,13°.

F. W. Semmler und H. v. Schiller[2]) ermittelten an einem aus deutschem Balsamharz gewonnenen Terpentinöl die Eigenschaften: d_{20° 0,865, α_D + 16°25′, n_D 1,4709 und an einem aus Scharrharz erhaltenem Destillat: d_{20° 0,854, α_D + 17°50′, n_D 1,471.

Zusammensetzung. In dem oben an erster Stelle erwähnten Öl stellten Schimmel & Co. in der niedrigst siedenden Fraktion d-α-Pinen (Nitrolbenzylamin, Smp. 123°) und in dem bei 163° siedenden Anteil β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126°) fest. Das von Henrich[1]) untersuchte Öl bestand anscheinend aus einem Gemenge von d- und l-α-Pinen, in dem die α-Verbindung (Pinonsäure; Nitrosochlorid, Smp. 103°) überwog, mit geringen Mengen β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126°).

Außer α- und β-Pinen fanden Semmler und v. Schiller[2]) im Balsam- und im Scharrharzöl Δ^3-Caren (Nitrosat, Smp. 147°).

35. Algerisches Terpentinöl.

Herkunft und Gewinnung. Zur Terpentingewinnung dient in Algerien, ebenso wie in Griechenland, die Aleppokiefer oder -föhre *Pinus halepensis* Mill. Seit dem Jahre 1905 sind in Algerien Versuche zur Harzgewinnung unternommen worden, die ergeben haben, daß dies auf dieselbe Weise möglich ist, wie es in Frankreich mit *Pinus pinaster* Sol. geschieht. Die Anzahl der hierzu geeigneten Aleppokiefern wird auf 20 bis 30 Millionen geschätzt, von denen jede im Jahre 1½ l Terpentin zu liefern im Stande ist[3]). Die Regierung ließ im Jahre 1908 etwa 21000 Bäume im Departement Constantine[4]) und im Jahre 1909[5]) etwa 550 ha Wald im Departement Oran zur Terpentingewinnung versteigern.

Eigenschaften und Zusammensetzung. An 5 Ölen wurden folgende Konstanten beobachtet[6]): d_{25° 0,8552 bis 0,8568, $[\alpha]_D$ + 46,6 bis + 47,6°, n_D 1,4638 bis 1,4652. Bei der Fraktionierung

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **34** (1921), 363.

[2]) Berl. Berichte **60** (1927), 1591.

[3]) Bull. de l'Office du Gouvern. de l'Algérie **18** (1907), 100.

[4]) Ebenda **14** (1908), 69.

[5]) Ebenda **15** (1909), 50.

[6]) Vèzes, Bull. Soc. chim. IV. **5** (1909), 931.

gingen 80% der Öle zwischen 155 und 156° über, mit den Eigenschaften: $d_{25°}$ 0,8541 bis 0,8547, $[\alpha]_D + 47,4$ bis 48,4°, n_D 1,4633 bis 1,4639. Diese Werte stimmen, mit Ausnahme der Dichte, sehr gut mit den von Tsakalotos[1]) bei griechischem Öl beobachteten Zahlen überein, ebenso auch hinsichtlich der Dichte mit den von andern Seiten für reines Pinen gefundenen Zahlen. Es dürften demnach etwa 4/5 des genannten Öls aus reinem d-α-Pinen bestehen.

36. Mexikanisches Terpentinöl.

Herkunft und Gewinnung[2]). Die drohende Erschöpfung der Terpentinwälder in den Vereinigten Staaten hat die Aufmerksamkeit der Amerikaner auf die reichen Kiefernbestände in Mexiko, die dort etwa 15000000 acres bedecken, gelenkt. Versuche, die in einem Terpentinbetriebe in Morelia im Staate Oaxaca mit modernen Methoden und Werkzeugen ausgeführt wurden, gaben sehr befriedigende Resultate und ermunterten zur Vergrößerung der bisherigen, in mäßigem Umfange betriebenen Industrie.

Geharzt wird die Mexikanische Weymouthskiefer, *Pinus ayacahuite* Ehrbg., „*Ayacahuite*" der Mexikaner und „Mexican white pine" der Nordamerikaner, hauptsächlich in Durango im Norden, San Luis Potosi und Michoacan in Mittelmexiko und Jalisco und Guerrero an der Westküste. Außer in Jalisco und Michoacan sind die führenden Produzenten Amerikaner.

Für die Terpentingewinnung in Mexiko ist es charakteristisch, daß die Bäume in Höhenlagen von 5000 bis 9000 Fuß gedeihen, während in den Vereinigten Staaten nur Höhen bis zu 1500 Fuß in Betracht kommen. Diese größeren Höhenlagen im Norden wirken in Mexiko allerdings ungünstig auf die Saftabsonderung zur Nachtzeit ein. Dafür dauert aber in Mexiko die Saison länger, nämlich von Anfang Februar bis Anfang November, während sie sich in den Vereinigten Staaten nur auf die Zeit von April bis 1. November erstreckt. In den südlicheren Gegenden kann das ganze Jahr über gearbeitet werden, doch ist die Aus-

[1]) Chem.-Ztg. Repert. **32** (1908), 365.

[2]) Nachrichten f. Handel u. Industrie **1908**, No. 141, S. 4. — Oil Paint and Drug Reporter **74** (1908), No. 9, S. 23. — Drug and chemical Markets **9** (1921), 1038. — Chem. Industrie **49** (1926), 980. — Veitch and Grotlisch, Turpentine. U. S. Dept. of Agriculture, Bull. 898, v. Sept. 1921, S. 2.

beute in den Monaten November bis Februar geringer als in den Sommermonaten. Die Bäume können drei bis vier Jahre lang ausgenutzt werden. Jeder Stamm liefert während der Saison mehr als ein quart (1,14 l) reines weißes Terpentinöl und 6 lbs. Kolophonium.

Gegenwärtig gewinnt man in Mexiko jährlich etwa 400 000 Gallonen Terpentinöl Standardqualität und etwa 200 000 Gallonen geringerer Güte. Die Hauptmenge der Standardqualität wird nach den Vereinigten Staaten, besonders Kalifornien ausgeführt. Die Gesamtproduktion von Kolophonium beträgt jährlich etwa 3200 t. Bis vor kurzem wurde fast die ganze Menge im Inlande verkauft, und zwar verbrauchten die Seifenfabriken 70 %, die Papierfabriken 30 % der Produktion.

Eigenschaften. Der mexikanische Terpentin ist nach G. Weigel[1]) körnigkristallinisch, schwach citronengelb[2]) und riecht limonenartig; S. Z. 107,54; V. Z. 115,12. Bei der Wasserdampfdestillation lieferte er ungefähr 14 % Öl von angenehmem Aroma, $\alpha_D + 33° 40'$.

Auch in Honduras werden nach einer Mitteilung des amerikanischen Konsuls in Tegucigalpa[3]) große Mengen Terpentinöl erzeugt.

37. Indisches Terpentinöl.

Herkunft und Gewinnung[4]). Der stetig zunehmende Verbrauch von Terpentinöl hat die englische Regierung bereits im Jahre 1888 veranlaßt, in Dehra Dun (Nordwestprovinzen) die dort häufig

[1]) Pharm. Zentralh. **47** (1906), 866.

[2]) Nach einer Privatmitteilung von Dr. L. Reuter in Mexiko ist die Terpentin-Hacienda *Oja del Pajaro* von Eduard Hartmann im Staate Durango eine der größten. Der dort gewonnene Terpentin ist schneeweiß.

[3]) Oil Paint and Drug Reporter **89** (1916), Nr. 4, S. 25.

[4]) Chemist and Druggist **65** (1904), 831; **77** (1910), 625; **101** (1924), 342. — Chem.-Ztg. **33** (1909), 808. — G. Watt, The commercial products of India. London 1909, p. 889. — The Indian Trade Journal **25** (1912), No. 314, S. 25. — Pharm. Review **23** (1905), 229. — Commercial guide to the forest economic products of India. Calcutta 1912, S. 139. Hier befindet sich auch eine Abbildung eines angezapften „Chir"-Baumes. — Bull. Imp. Inst. **10** (1912), 539; **13** (1915), 319; **15** (1917), 544. — Perfum. Record **7** (1916), 242, 280. — Chem. Industrie **49** (1926), 287. — Gibson u. Mason, Indian Forester **53** (1927), 379; Bull. Imp. Inst. **25** (1927), 443.

vorkommende Kiefer *Pinus longifolia* Roxb. („Chir pine“) zur Terpentingewinnung heranzuziehen. Da dieser Ort jedoch zu weit von der Bahn entfernt war, mußte hier die Produktion wieder aufgegeben werden. Später wurden zwei weitere Destillationsstätten errichtet, und zwar 1895 in Naini Tal und 1899 in Nurpur, Distrikt Kangra, Provinz Pandschab, die beide infolge ihrer günstigeren Lage einen besseren Nutzen gewährleisten. *Pinus longifolia* wächst im Himalaya-Gebirge auf den Siwalik-Hügeln von Bhutan bis nach Afghanistan; in den östlichen Distrikten übersteigt sie eine Höhe von 6000 Fuß und kommt dort selten über 5000 Fuß hinaus, im Westen aber erreicht sie zuweilen eine Höhe von 7500 Fuß. Das Gebiet bedeckt ungefähr 1500 engl. Quadratmeilen in den Staatswäldern und 1800 engl. Quadratmeilen in den nicht staatlichen Bezirken der „United Provinces“ und des Pandschabs. Die wichtigsten Terpentin erzeugenden Landesteile sind West-Almora, Naini-Tal und die „East Almora Divisions“ des Kumaun-Gebietes. Ein anderes Harz lieferndes Gebiet ist der Pandschab-Bezirk, wo man in Jallo eine Destillations-Anlage errichtet hat.

In Indien wendet man das französische Anzapfungsverfahren an. Man fängt etwa im März an und erneuert die Wundfläche während des ganzen Sommers etwa 5 mal im Monat. Die Bäume werden während 5 aufeinanderfolgender Jahre angezapft und dann 10 Jahre lang in Ruhe gelassen, sodaß immer nur ein Drittel der Bäume geharzt wird. Im allgemeinen werden die Bäume in Kumaon nur leicht geharzt; Bäume von 3 Fuß 6 Zoll bis 4 Fuß 6 Zoll Umfang werden einmal angebohrt, solche von 4 Fuß 6 Zoll bis 6 Fuß Umfang erhalten zwei Bohrungen und die mit einem Umfang von über 6 Fuß drei Bohrkanäle. Bäume, die innerhalb 5 Jahre gefällt werden sollen, harzt man zu Tode, sie erhalten zuweilen bis elf Bohrlöcher. Ein Bestand von 2000 Bäumen, der zu Tode geharzt wurde, lieferte im Jahre 1913 450 cwts. Terpentin[1]); bei leichter Harzung hätte die Ausbeute 120 cwts. nicht überschritten.

In Pandschab wird nach demselben Verfahren angezapft. Jedoch hat man gefunden, daß ein häufigeres Auskratzen der Wunde

[1]) Der indische Terpentin hat folgende Konstanten: d_{88° 1,065, S. Z. 124 bis 127, V. Z. 178, nicht verseifbares Harz 2,5 bis 3,4.

von Vorteil ist; es wird dort jetzt die Wundfläche alle 4 bis 5 Tage aufgefrischt.

Durchschnittlich gewinnt man in der Saison von 8 Bäumen 1 Gallone Terpentinöl. Das zunächst noch flüssige Harz wird während des Transportes nach der Fabrik halbfest; es wird dort mit etwas Terpentinöl gemischt, durch Erhitzen auf 100° verflüssigt und durch Siebe gegossen. Man läßt es dann noch 14 Stunden in Fässern stehen, wobei sich der feine Schmutz und das Wasser absetzen, und gibt hierauf die klare Terpentinlösung in die Destillationsblase. Diese besteht aus einer vertikalen, etwa 15 engl. Fuß langen Kolonne, die von zahlreichen Kupferröhren durchzogen ist. Der Terpentin wird in den von außen mit gespanntem Dampf erhitzten Röhren in Terpentinöldampf und geschmolzenes Kolophonium zerlegt und gleichzeitig durch zwei Dampfstrahlgebläse abgesaugt. Dadurch, daß man die Öldämpfe durch mehrere gekühlte Fraktionierkolonnen leitet, gewinnt man das Öl in mehreren, hoch- und niedriger-siedenden Fraktionen. Die erste Sorte des in den Handel gelangenden indischen Terpentinöls stellt ein von hochsiedenden Stoffen (Longifolen) freies Produkt dar. Die Ausbeute an Terpentinöl beträgt 17,5 bis 19 % des Terpentins. Zurzeit wird der gewonnene Terpentin von den zwei staatlichen Fabriken in Jallo (Pandschab) und in Bareilly (Vereinigte Provinzen) verarbeitet. Eine dritte, und zwar die größte dieser Anlagen in Clutterbuckganj wurde mit Hilfe der Regierung der vereinigten Provinzen im Jahre 1920 errichtet und im Jahre 1924 von der Indian Turpentine & Rosin Company, Ltd., erworben.

In den Jahren 1911 bis 1922 wurden in Indien folgende Mengen Terpentinöl in der Hauptsache aus dem Terpentin von *Pinus longifolia* gewonnen[1]):

Jahr	Terpentinöl	Jahr	Terpentinöl
1911/12 . . .	27756 Gall.	1917/18 . . .	136052 Gall.
1912/13 . . .	60249 „	1918/19 . . .	153857 „
1913/14 . . .	58803 „	1919/20 . . .	148680 „
1914/15 . . .	78489 „	1920/21 . . .	157588 „
1915/16 . . .	111835 „	1921/22 . . .	163151 „
1916/17 . . .	125663 „		

[1]) Handbook of commercial information for India. 2. Ausgabe, Calcutta 1924, 5330.

Eigenschaften. Das indische Terpentinöl hat einen eigenartigen, angenehmen, etwas süßlichen Geruch. $d_{15°}$ 0,866 [1]) bis 0,8734 [2]); α_D + 0° 43′ bis + 3° 13′ und — 0° 45′ bis — 2° 10′ [3]), in einem Falle [4]) wurde — 7° 20′ beobachtet; $n_{D30°}$ 1,4725 [5]). Es beginnt bei der Destillation aus einem gewöhnlichen Kölbchen erst bei 165° zu sieden; die niedrigeren Anteile sind linksdrehend, die höchsten rechtsdrehend. Bei einer im Imperial Institute [4]) vorgenommenen fraktionierten Destillation eines rektifizierten Öls gingen über: von 165 bis 170° 56 %, von 170 bis 175° 33 %, von 175 bis 180° 4,5 %, von 180 bis 190° 1,5°, Rückstand und Verlust 5 %.

Wegen seines geringeren Trocknungsvermögens, das durch seinen Gehalt an Caren bedingt wird, ist das indische Terpentinöl gegenüber den hauptsächlich aus Pinen bestehenden Ölen für viele technische Zwecke minderwertig.

Zusammensetzung. Nach einer Untersuchung im Laboratorium von Schimmel & Co. [6]) enthält das Öl neben sehr geringen Mengen von α-Pinen (Nitrolbenzylamin, Smp. 121 bis 122°) und β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 125°) ziemlich viel eines Kohlenwasserstoffs, der ursprünglich als d-Sylvestren (Chlorhydrat, Smp. 71 bis 72°) angesprochen worden war. In den hochsiedenden Fraktionen ist ein Sesquiterpen gefunden worden von folgenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9371, α_D + 37° 4′, $n_{D20°}$ 1,50252. Es lieferte ein in großen Nadeln kristallisierendes Chlorhydrat vom Smp. 59,5 bis 60,5°. Das Sesquiterpen mit irgend einem bekannten zu identifizieren, gelang nicht.

Außerdem wurden von H. H. Robinson [7]) Derivate des Dipentens erhalten. Die von ihm geäußerte Vermutung, daß Sylvestren nicht als solches im Öl zugegen ist, hat sich als richtig erwiesen, denn J. L. Simonsen konnte zusammen mit M. G. Rau [8]) zeigen, daß der ursprünglich im Öl enthaltene

[1]) Pharm. Review **23** (1905), 229.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 66.
[3]) Bull. Imp. Inst. **9** (1911), 8.
[4]) Ebenda **10** (1912), 539.
[5]) Simonsen, Journ. chem. Soc. **117** (1920), 570.
[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 116; Oktober **1911**, 93.
[7]) Proceed. chem. Soc. **27** (1911), 247.
[8]) Journ. chem. Soc. **123** (1923), I. 549.

Kohlenwasserstoff d-Δ^3-Caren ist, das bei Behandlung mit trockner Salzsäure ein Gemisch von Sylvestren- und Dipentendichlorhydrat liefert.

Ob das von Robinson nachgewiesene Dipenten anfänglich als solches zugegen war, muß demnach fraglich erscheinen.

Das oben erwähnte Sesquiterpen wurde von Simonsen Longifolen[1]) genannt. Es ist, nach der Molekularrefraktion zu urteilen, tricyclischer Natur.

Nach G. Dupont[2]) verteilen sich die Bestandteile des indischen Terpentinöls folgendermaßen: l-α-Pinen 24,8 %, β-Pinen 9,7 %, ein d-Terpen und Δ^3-Caren 37,6 %, ein l-Terpen 1,7 %, Oxydationsprodukt und Longifolen 20,3 %, Rückstand 5,9 %.

Die beiden ebenfalls in Indien in großen Beständen vorkommenden Kiefern *Pinus excelsa* und *P. Gerardiana* scheinen noch nicht in größerem Maßstabe zur Terpentingewinnung herangezogen zu sein, obwohl ihre Öle wegen des hohen Pinengehalts zweifellos technisch höherwertige Produkte darstellen als das Öl von *P. longifolia.*

Pinus excelsa Wall. („Kail" oder „blue pine") findet sich in den gemäßigten Zonen des Himalaya-Gebirges in einer Höhe von 1800 bis 3750 m (6000 bis 12500 Fuß) in ungefähr 200 Quadratmeilen großen Wäldern. Ihr Verbreitungsgebiet ähnelt dem der *Pinus longifolia,* sie kommt aber nicht in Zentral- und Nordwest-Kumaon und Sikkim vor[3]).

Ein aus dieser Kiefer gewonnenes Terpentinöl zeigte die Konstanten[4]): $d_{15^\circ}^{15^\circ}$ 0,862, $\alpha_D + 36^\circ 40'$. 74 % des Öls siedeten von 157 bis 158° ($\alpha_D + 37^\circ 10'$), 16 % von 158 bis 160° ($\alpha_D + 36^\circ 15'$), 7 % von 160 bis 170° ($\alpha_D + 34^\circ 10'$), Rückstand 3 %.

Bei einem von Simonsen und Rau[5]) untersuchten Öl mit den Eigenschaften: d_{30° 0,857, $[\alpha]_{D30^\circ} + 40,42^\circ$, n_{D30° 1,4627 wurden durch fraktionierte Destillation 87,9 % d-α-Pinen, ferner d-Terpineol, ein bicyclisches Sesquiterpen und eine kleine Menge eines gesättigten Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{24}$, anscheinend Undecan, gewonnen.

---

[1]) s. Bd. I, S. 396.

[2]) Ann. de Chimie [10] 1 (1924), 184; Chem. Zentralbl. **1924**, I. 2881.

[3]) Bull. Imp. Inst. **15** (1917), 539.

[4]) Ebenda **10** (1912), 539.

[5]) Indian Forest Rec. **9** (1922), 111; Journ. Soc. chem. Ind. **42** (1923), A.29.

Ein in Jallo (Pandschab) ebenfalls aus dem Harze von *P. excelsa* destilliertes Terpentinöl untersuchten G. Dupont und M. Soum[1]). Die fraktionierte Destillation des Öls und die weitere Untersuchung der erhaltenen Fraktionen ergaben, daß in dem Öl etwa 90% d-Pinen, ein rechtsdrehendes Sesquiterpen (α_j + 21,25°) und ein noch unbekannter, schwach rechtsdrehender Kohlenwasserstoff von sehr niedriger Dichte vorhanden waren. Demnach steht das Terpentinöl von *Pinus excelsa* hinsichtlich seines hohen Gehaltes an d-Pinen dem Aleppokiefernterpentinöl sehr nahe und kann praktisch ähnlich wie dieses verwendet werden.

Pinus Gerardiana Wall. („Neosia" oder „Himalayan edible pine") findet sich in isolierten Gebieten der inneren trocknen, unfruchtbaren Teile des westlichen Himalaya-Gebirges. Nach J. L. Simonsen[2]) besteht das Öl zu 73% aus d-α-Pinen, zu 7% aus β-Pinen, kleinen Mengen eines wahrscheinlich bicyclischen Sesquiterpens (Sdp. 157° [55 mm]; $[\alpha]_{D30°}$ + 24,08°) und einem Sesquiterpenalkohol.

Über das Öl der in Indien vorkommenden Kiefer *Pinus Massoniana* s. unter Burma-Terpentinöl.

38. Burma-Terpentinöl.

Herkunft, Gewinnung, Eigenschaften und Zusammensetzung. Das einzige burmesische Gebiet, das für eine Terpentinölindustrie in Betracht kommt, sind nach Puran Singh[3]) die Southern Shan-States in Nord-Burma, wenn die Transportmöglichkeiten durch den Bau einer Eisenbahn verbessert sind. Schon Armstrong[4]) hat im Jahre 1891 auf die Möglichkeit der Terpentingewinnung in diesem Lande hingewiesen und besonders auf die Kiefern *Pinus Khasya* Royle und *P. Merkusii* Jungh. et de Vriese aufmerksam gemacht und auch die Eigenschaften der aus ihnen gewonnenen Öle bestimmt.

Pinus Khasya Royle („Dingsa" oder „Khasia pine") findet sich in einer Höhe von 900 bis 2100 m (3000 bis 7000 Fuß) auf

[1]) Bull. de l'Institut du Pin **1926**, 471.

[2]) Perfum. Record **14** (1923), 297. — Indian Forest Rec. **9** (1923), 341. — Journ. chem. Soc. **124** (1923), I. 935.

[3]) Indian Trade Journal **33** (1914), 293; Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 48.

[4]) Pharmaceutical Journ. III. **21** (1891), 1151; **56** (1896), 370.

den Khasi-Hügeln und den Hügeln der Lushai country, Chittagong (Assam), auf den Shan-Hügeln und den Martaban-Hügeln in Burma[1]).

Aus dem Terpentin erhielt Armstrong[2]) 13 % Öl von d 0,8627 und $[\alpha]_D + 36° 28'$. Simonsen und Rau[3]) gewannen aus 1 Maund (82 lbs.) 1,6 Gallonen Öl von folgenden Eigenschaften: $d_{30°}$ 0,8633, $[\alpha]_{D30°} + 32,83°$, $n_{D30°}$ 1,4675. 70,6 % zwischen 153 und 159° siedende Bestandteile des Öls waren d-α-Pinen, und 11,7 % zwischen 159 und 169° siedende Teile bestanden aus einem Gemisch von d-α- und d-β-Pinen. Die höheren Fraktionen enthielten das Sesquiterpen d-Longifolen.

Ein aus Dehra Dun in Britisch-Indien stammendes Terpentinöl[4]) von *Pinus Khasya* war linksdrehend: $d_{15°}$ 0,870, $\alpha_D - 4° 50'$, Siedeverhalten: 162 bis 163° 25 % ($\alpha_D - 1° 50'$), 163 bis 165° 57 % ($\alpha_D - 4° 40'$), 165 bis 169° ($\alpha_D - 10° 40'$), Rückstand und Verlust 7 % ($\alpha_D - 7° 30'$).

Pinus Merkusii Jungh. et de Vriese („Tinyu") bewohnt die hügeligen Wälder in den Shan-Staaten und Tenasserim in einer Erhebung von 150 bis 1050 m (500 bis 3500 Fuß)[1]).

Der von *Pinus Merkusii* gewonnene Terpentin lieferte Armstrong[2]) nahezu 19 % Öl, dessen spez. Gewicht 0,8610, und dessen spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D + 31° 45'$ betrug.

Über Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Öls siehe auch unter sumatranisches Terpentinöl.

Im Burma-Terpentinöl haben Henderson und Eastburn[5]) d-α-Pinen durch Oxydation mit Mercuriacetat zu i-Pinolhydrat (Smp. 131°) nachgewiesen.

Das Terpentinöl von *Pinus Massoniana* Sieb. et Zucc. (*P. Thunbergii* Parl.), einem auf den Hochebenen Britisch-Indiens und Burmas vorkommenden Baum, wird in einer Ausbeute von etwa 21 % erhalten: $d_{25°}$ 0,8532 bis 0,8541, $[\alpha]_D + 31,6$ bis 42,4°, $n_{D25°}$ 1,4645 bis 1,4650. Wie das vorige Öl, besteht auch dieses fast nur aus d-Pinen[6]).

---

[1]) Bull. Imp. Inst. **15** (1917), 544.

[2]) Pharmaceutical Journ. III. **21** (1891), 1151; **56** (1896), 370.

[3]) Indian Forest Rec. **9** (1922), 111; Journ. Soc. chem. Ind. **42** (1923), A. 29.

[4]) Bull. Imp. Inst. **10** (1912), 539.

[5]) Journ. chem. Soc. **95** (1909), 1465.

[6]) Vèzes, 8. International Congress of Applied Chemistry, Bd. XII, S. 211.

39. Sumatranisches Terpentinöl.

Herkunft und Gewinnung[1]). Die Terpentingewinnung aus der in den Wäldern von Nord-Sumatra verbreiteten *Pinus Merkusii* Jungh. et de Vriese hat sich in kurzer Zeit zu einer recht bedeutenden Industrie entwickelt.

Die Monatsproduktion der staatlichen Anlage in Takengon betrug Ende 1926 15000 kg Kolophonium und Terpentinöl. Das Kolophonium wird an die einheimischen Industrien abgegeben, das Terpentinöl, etwa 20 % der Gesamterzeugung (auf Terpentin berechnet), zur Zeit also 3000 kg im Monat, zum größten Teil nach Amsterdam gebracht. Die Anlage in Takengon arbeitet Tag und Nacht, und die Regierung will sie vergrößern, sobald die Transportverhältnisse verbessert sind. Allerdings bleibt noch ungewiß, wie die Bäume im Laufe der Zeit auf das Anzapfen reagieren, das heißt, ob die erzielten Ausbeuten konstant bleiben, steigen oder fallen werden. Versuchsweise läßt die Regierung jetzt in den abgelegenen Gebietsteilen die Bäume von den Eingeborenen anzapfen und das abgelieferte Produkt in einer zentral gelegenen, staatlichen Fabrik zu Kolophonium und Terpentinöl verarbeiten. Die Resultate sollen sehr gut sein. Im Vergleich mit dem Terpentin andrer Länder wird ein besonders helles, sauberes und durchsichtiges Harz gewonnen.

Die Terpentinindustrie hat in dem vor kurzem noch unkultivierten, fast wilden Gajulande, das zwischen dem hochentwickelten Kulturgebiet von Deli-Medan und dem eigentlichen Atjeh liegt, bereits große Umwandlungen bewirkt. Während früher die Wälder rings um den großen Bergsee von Takengon periodisch von den Eingeborenen niedergebrannt und die freigelegten Flächen nach Bedarf mit Cerealien bepflanzt wurden, schont man jetzt die noch vorhandenen Wälder und legt anscheinend auch neue *Pinus*-Kulturen an.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Aus dem Terpentin erhält man das Öl in einer Ausbeute von 20 bis 24 %. Ein solches hatte nach J. L. van der Minne[2]) folgende Konstanten:

[1]) Oil Paint and Drug Reporter **106** (1924), Nr. 2, S. 32. — Report on Commerce, Ind. and Agric. in the Netherlands East Indies **1923**, S. 144. — Chem. Industrie **49** (1926), 148, 287, 325; **50** (1927), 45.

[2]) Berichten van de Afdeeling van de Kon. Vereeniging Koloniaal Instituut **1925**, Nr. 20. — Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 123.

$d_{15°}$ 0,861, $[\alpha]_D + 17° 5'$, $n_{D15°}$ 1,470, S. Z. 0,1. In dem Öl waren 80 % unter 162° siedende Bestandteile vorhanden.

Nach H. Eilers[1]), der das Öl eingehender untersuchte, bestand es aus d-α-Pinen (etwa 75 %), d-Δ^3-Caren (etwa 15 %) und wahrscheinlich Camphen und Dipenten.

40. Japanisches Terpentinöl.

Herkunft. Im Jahre 1919 wurden in Japan 88333 Kin Terpentinöl im Werte von 125538 Yen, 1920 125901 Kin im Werte von 26911 Yen, 1921 163965 Kin im Werte von 37180 Yen gewonnen[2]).

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß es in Japan eine Terpentinindustrie gibt. Über die Art der Gewinnung und Verarbeitung scheinen Veröffentlichungen in europäischen Sprachen nicht zu existieren.

Als den Terpentin liefernde Kiefer kommt wahrscheinlich *Pinus Thunbergii* Parl., die die einheimischen Namen „Kuromatsu" oder „Omatsu" führt, in Frage, über dessen Terpentinöl zwei Arbeiten erschienen sind.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Ein japanischer Terpentin bestand nach Y. Shinosaki[3]) aus 22,92 % ätherischem Öl, 73,36 % Kolophonium, 3,61 % Wasser und 0,21 % Verunreinigungen. Das ätherische Öl hatte folgende Eigenschaften: $d_{4°}^{15°}$ 0,8740, α_D — 19,17°, $n_{D20°}$ 1,4738, S. Z. 0,53. Es war in 8 Volumen 90 %igen Alkohols und in 28 Volumen 80 %igen Alkohols löslich. Ungefähr 80 % des Öls destillierten zwischen 154 und 169° und ungefähr 4 % zwischen 169 und 252° über. Die über 252° siedende Fraktion (15 %) hatte die Konstanten: d 0,9244, $\alpha_D + 36,25°$, $n_{D20°}$ 1,4993. Durch Destillation im Vakuum wurden 3 Hauptfraktionen erhalten. Die erste Fraktion (73 %) bestand aus d-α-Pinen neben einer geringen Menge von inaktivem Pinen. Die zweite Fraktion enthielt Camphen und die dritte ein flüssiges, tricyclisches Sesquiterpen mit den Konstanten: Sdp. 105 bis 106° (2 mm), $d_{15°}$ 0,9370, $\alpha_D + 43,5°$, $n_{D20°}$ 1,5055. Die Reduktion des Sesquiterpens ergab ein Dihydrosesquiterpen mit folgenden Eigenschaften: Sdp. 98 bis 99° (2,3 mm), $d_{15°}$ 0,9294,

[1]) Siehe Note 2, S. 117.

[2]) Suppl. of Commerce Reports **1924**, Nr. 217, S. 41.

[3]) Journ. chem. Ind. Tokyo **21** (1918), 763; **22** (1919), 451; Journ. Soc. chem. Industry **38** (1919), A. 21; A. 877.

$n_{D20°}$ 1,4959, Mol.-Refr. 64,34 (berechnet für $C_{15}H_{24}[C_{15}H_{26}?]$ Mol.-Refr. 64,24).

G. Dupont und M. Barraud[1]) gewannen aus Terpentin von *Pinus Thunbergii* Parl. durch Wasserdampfdestillation 22,36 % eines farblosen, sehr angenehm riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8661, α_j —33,46° (gelber Strahl des Quecksilberlichtbogens), α_i —61,81° (blauer Strahl des Quecksilberlichtbogens), $n_{j25°}$ 1,4629. Die Zusammensetzung des Öls war etwa folgende: 83 % l-α-Pinen, 10 % eines Gemisches von β-Pinen (Oxydation zu Nopinsäure), Dipenten (Tetrabromid, Smp. 126°), Limonen und zweier noch nicht identifizierter Terpene, 1 % Nerol (Diphenylurethan, Smp. 52,5°), 5 % eines neuen, sehr fein riechenden Sesquiterpens „Thunbergilen" (Sdp. 130° [10 mm]; $d_{25°}$ 0,929; α_j + 42,67°; Hydrobromid, Smp. 70°; Hydrochlorid, Smp. 60°), 1 % Oxydationsprodukte.

Sollte dies „Thunbergilen" nicht identisch sein mit dem ähnliche Eigenschaften besitzenden Longifolen (Bd. I, S. 396)?

Die Urwälder auf der Insel Sachalin sind von einer Ausdehnung, der nichts in andern Teilen des japanischen Reichs gleichkommt, sie können als unerschöpflich bezeichnet werden. Unter den Coniferen gibt es dort hauptsächlich die Todokiefer (*Abies sachalinensis* Masters), Yezokiefer (*Picea ajanensis* Fich.) und die dahurische Lärche (*Larix dahurica* Turcz.). Von der japanischen Regierung aufgenommene Versuche, dort eine Terpentinindustrie ins Leben zu rufen, mußten nach anfänglichen Erfolgen wieder aufgegeben werden, weil die angezapften Bäume schon nach der dritten Harzung eingingen[2]).

41. Ostasiatische Terpentinöle.

Ein ostasiatischer Terpentin unbekannter Abstammung ist von G. Weigel[3]) untersucht worden. Er hatte zähflüssige Konsistenz,

[1]) Bull. de l'Institut du Pin **1926**, 471.

[2]) Oriental Druggist, Yokohama **3** (1909), Nr. 20 und 21, S. 2. — Oil, Paint and Drug Reporter **77** (1910), Nr. 6, S. 9. — Chem.-Ztg. **34** (1910), 1326; **35** (1911), 468; **38** (1914), 1054. — Chemist and Druggist **77** (1910), 638. — Finanz. u. wirtsch. Jahrbuch f. Japan **12** (1912), 204; Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 100.

[3]) Pharm. Zentralh. **47** (1906), 866.

bräunlichgelbe Färbung und den charakteristischen Pinengeruch; S. Z. 145,45; V. Z. 149,38. Die Wasserdampfdestillation lieferte etwa 14,5 % Öl: $\alpha_D + 39° 9'$.

In einem aus Wen-Chou (China) stammenden Terpentin, ebenfalls unbekannter botanischer Herkunft, fanden Y. Shinosaki und Ono[1]) 84,35 % Harz und 8,15 % ätherisches Öl mit den Konstanten: $d_{15°}$ 0,8670, $[\alpha]_D - 31,41°$, $n_{D20°}$ 1,4711, löslich in 8,8 Vol. 90 %igen und in 28,8 Vol. 80 %igen Alkohols. Das Öl enthielt 85 % α-Pinen, Spuren von Dipenten, 11 % eines neuen tricyclischen Sesquiterpens $C_{15}H_{24}$ (Sdp. 92 bis 93° [2,5 mm]; $d_{15°}$ 0,9408; $d_{20°}$ 0,9398; $[\alpha]_D + 47,31°$ [in Äther]; $n_{D20°}$ 1,5031). Letzteres wurde als Monohydrochlorid (Nadeln, Smp. 58 bis 59°) isoliert, indem man Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der bei 90 bis 105° (2,5 mm) übergehenden Fraktion leitete.

Dieses Sesquiterpen könnte ebenso wie das sogenannte „Thunbergilen" (siehe S. 119) identisch mit dem in Bd. I, S. 396 beschriebenen, von Schimmel & Co. entdeckten, später Longifolen genannten Kohlenwasserstoff sein.

42. Philippinisches Terpentinöl.

Eine im Norden der philippinischen Insel Luzon, in der Provinz Benguet, vorkommende *Pinus*-Art, *P. insularis* Endl., die der amerikanischen *P. ponderosa* Dougl. und der indischen *P. Khasya* Royle sehr ähnlich ist, gibt nach Beobachtungen von Richmond[2]) einen wie kristallisierter Honig aussehenden, angenehm riechenden Balsam, aus dem mit Wasserdampf 23,4 % wasserhelles Terpentinöl gewonnen wurden. Die Konstanten des Öls sind: $d_{30°}^{30°}$ 0,8593, $\alpha_{D30°} + 13$ bis $+ 27°$, $n_{D30°}$ 1,4656; 96 % des Öls gingen zwischen 154 und 165,5° über. Das rückständige Harz war nach der Filtration (bei der nur 1 % Verunreinigungen zurückblieben) sehr hell und von guter Beschaffenheit. Die Anzapfung geschah nach dem „Box"-Verfahren. Die Ausbeute dürfte sich nach der schonenderen „Cup-and-Gutter"-Methode[3]) infolge Vermeidung größerer Verluste erhöhen.

---

[1]) Journ. chem. Ind. Tokyo 23 (1920), 45; Chem. Abstracts 14 (1920), 2928.
[2]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 231.
[3]) Siehe unter Amerikanisches Terpentinöl, S. 75.

Das Öl enthält d-α-Pinen (Nitrosochlorid; Nitrolbenzylamin) und β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 121°)[1].

43. Italienisches Terpentinöl.

Herkunft und Gewinnung[2]). Erst seit kurzer Zeit hat man in Italien, und zwar hauptsächlich in Toskana, damit begonnen, die dortigen Kiefernbestände der Terpentingewinnung nutzbar zu machen. Ebensowenig wie das amerikanische ist das italienische Terpentinöl ein Destillat aus einheitlichem Pflanzenmaterial, es besteht aus einem Gemisch von den Ölen von verschiedenen *Pinus*-Arten. Die in Italien häufiger vorkommenden Kiefern sind *Pinus pinaster* Sol., die Strandkiefer, *P. pinea („Pino domestico“)*, die Pinie, und *P. halepensis,* die Aleppokiefer. Die beiden erstgenannten werden bereits zur Harzung benutzt, während die dritte dazu empfohlen wird.

Über Harzungsversuche, die in den Jahren 1922 und 1923 gemacht wurden, berichtet F. C. Palazzo[3]). Es zeigte sich, daß fast stets die Schabeisen-Methode *(Sistema del raschietto)* zu besseren Ergebnissen führte als das französische Verfahren (Gemmage à vie). Bei der Schabeisen-Methode macht man die Einschnitte größer als bei dem genannten französischen Verfahren, jedoch nicht so groß, daß die Bäume wie bei der andern in Frankreich üblichen Methode (Gemmage à mort) in wenigen Jahren zugrunde gehen. Nach dem Schabeisen-Verfahren wurden folgende mittlere Ausbeuten — auf einen Baum bezogen — erzielt: Bei *Pinus pinaster* in den Maremmen (Cecina) 2,4 kg Terpentin und hieraus 21,5 bis 25 % Terpentinöl, bei *Pinus pinea* in Cecina 1,7 kg Terpentin und 16 bis 17 % Terpentinöl, bei *Pinus halepensis* im Gargano-Gebirge 1,3 kg Terpentin und 21 bis 22 % Terpentinöl, bei *Pinus laricio* var. *β-austriaca* in Istrien 0,414 kg Terpentin und 20 bis 21 % Terpentinöl (nach dem Verfahren des gemmage à vie: 0,7 kg Terpentin und 18,5 % Terpentinöl), bei *Pinus laricio* var. *β-nigra* (?), bekannt als *Pinus* aus Barrea, in den Abruzzen 1,2 kg Terpentin und 23 bis 25 % Terpentinöl.

Eigenschaften. Bei der Herstellung des Handelsöls wird, wie bereits erwähnt, der Terpentin der verschiedenen Kiefern, unter denen die Pinie vorherrscht, nicht getrennt destilliert.

Für ein Handelsöl, ein Gemisch der Öle der Pinie und Strandkiefer, gibt Palazzo an: $d_{15°}$ 0,863, α_D — 48,15°, $n_{D25°}$ 1,4678;

---

[1]) B. T. Brooks, Philippine Journ. of Sc. 5 (1910), A, 229.

[2]) F. C. Palazzo (M. Palazzo, E. Azzarello), Annali Chim. appl. 6 (1916), 135; 7 (1917), 88. — Le trementine italiane. Nota I, II, III, IV. Aus Annali del R. Istituto Superiore Forestale Nazionale Bd. 2, 1917 u. Bd. 4, 1919.

[3]) Atti del Congresso Nazionale di Chimica Industriale, April 1924.

für technisches Öl: $d_{15°}$ 0,867 bis 0,871, α_D — 35°, $n_{D20°}$ 1,4700 bis 1,4707. Entflammungspunkt 50°.

Die Eigenschaften des Terpentinöls von *Pinus pinea* waren: $d_{15°}$ 0,8473 bis 0,8507, α_D — 93,80 bis — 97,30°, $n_{D20°}$ 1,4731 bis 1,4737, löslich in etwa 5 Vol. 90 %igen Alkohols. 85 bis 90 % des Öls siedeten von 174 bis 180°.

Terpentin der Strandkiefer hatte: $d_{15°}$ 0,856 bis 0,857, α_D — 37,3 bis 37,7°, $n_{D25°}$ 1,4653 bis 1,4655, Entflammungspunkt 32,5°.

Ein aus dem Terpentin der Aleppokiefer in einer Ausbeute von 20 % erhaltenes Öl hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8635, $[\alpha]_{D15°}$ + 46,71°, $n_{D15°}$ 1,4688, löslich in 7 Vol. 90 %igen Alkohols, Entflammungspunkt 32 bis 33°.

Zusammensetzung. Während das Terpentinöl der Strandkiefer aus einem Gemisch von α- und β-Pinen besteht (s. S. 92), und während das Aleppo-Öl fast ausschließlich aus d-α-Pinen gebildet wird (s. S. 97), enthält das Pinienöl hauptsächlich l-Limonen (Sdp. 175 bis 176°; $d_{20°}$ 0,8432; $\alpha_{D20°}$ — 120,36°; $n_{D20°}$ 1,4720), wodurch es sich von allen andern Terpentinölen unterscheidet.

Die geringere Flüchtigkeit, das bessere Lösungsvermögen für viele Substanzen wie Harze, Balsame, Fette und Wachse, der hohe Entflammungspunkt usw. machen nach Palazzo dieses Öl für technische Zwecke (Herstellung von Lacken, Firnissen, Ölfarben usw.) wertvoll.

44. Terpentinöl aus Rottannenterpentin.

Der sogenannte Juraterpentin wird im schweizerischen Jura von der Rottanne oder Fichte, *Picea excelsa* Lk. (*Pinus pinea* Dur., *Pinus abies* L., *Picea vulgaris* Lk., *Abies excelsa* DC.), gewonnen[1]). Er enthält im frischen Zustande 32 bis 33 % Öl, das durch Wasserdampfdestillation leicht daraus erhalten werden kann, über dessen Eigenschaften aber nichts bekannt ist.

Aus einem in der Nähe von Neapel ebenfalls von der Rottanne gewonnenen Terpentin wurden bei einer Versuchsdestillation 18,3 % eines Terpentinöls von feinem Tannennadelgeruch erhalten. $d_{15°}$ 0,866; $\alpha_{D18°}$ + 3° 5′; V. Z. 0[2]).

[1]) Flückiger, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 18 (1875), 371. — A. Tschirch u. E. Brüning, Arch. der Pharm. 238 (1900), 616.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. 1896, 76.

Aus siebenbürgischem, ebenfalls aus der Rottanne (vielleicht von einer Varietät) gewonnenem Terpentin erhielten A. Tschirch und M. Koch[1]) 30 % ätherisches Öl, dessen spez. Gewicht 0,870 betrug und dessen Siedetemperatur zwischen 175 und 180° lag.

O. Aschan[2]) erhielt durch Wasserdampfdestillation aus dem Terpentin der finnischen Rottanne 4,5 % Öl. Der bei der Fraktionierung von 155 bis 160° übergehende Anteil (d 0,8657; $[\alpha]_D$ — 7,87°) lieferte ein Chlorhydrat vom Smp. 125 bis 126° ($[\alpha]_D$ — 9,15°) sowie ein Nitrosochlorid (Smp. 113 bis 114°), das in das bei 132 bis 133° schmelzende Nitrosopinen übergeführt wurde. Die Fraktion enthält demnach l-α-Pinen. Beim Behandeln der von 168 bis 173° (α_D — 19° 20′) und von 173 bis 178° (α_D — 23° 28′) siedenden Teile mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung entstand Dipentendichlorhydrat (Smp. 50°). Berücksichtigt man die Linksdrehung, so bestehen die genannten Fraktionen zum Teil aus l-Limonen. Sylvestren war nicht nachweisbar.

Aus dem in der Umgebung von Wenden (Livland) gesammelten Terpentin der Rottanne gewann J. Maisit[3]) durch Wasserdampfdestillation 8 % eines farblosen, angenehm nach Citronen (wohl nach Limonen?) riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{20°}$ 0,862, $[\alpha]_{D20°}$ — 21,32°, n_D 1,4737. Aus dem mehrere Stunden mit Ätzkali geschüttelten Terpentinöl wurden durch Wasserdampfdestillation folgende Fraktionen erhalten: Bis 165° 30,43 %, 165 bis 170° 47,83 %, 170 bis 200° 17,39 %, Rückstand 4,35 %. Die Destillation der bis zu 200° siedenden Teile über Natrium ergab folgende Fraktionen: 159 bis 165° 48,65 %, 165 bis 170° 37,84 %, 170 bis 180° 13,51 %. Aus der weiteren Untersuchung ging hervor, daß in dem Öl β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126 bis 127°), l-Limonen, Dipenten (Dichlorhydrat, Smp. 49,5 bis 50°), wenig α-Pinen (Chlorid, Smp. 125°) und Aceton (Liebensche und Legalsche Probe) vorhanden waren.

Die Rottanne wurde in der letzten Vorkriegszeit in den russischen Westgouvernements und im Gouvernement Twer geharzt. Man verwertete das

[1]) Arch. der Pharm. **240** (1902), 284.
[2]) Berl. Berichte **39** (1906), 1447.
[3]) Arch. der Pharm. **261** (1923), 99.

Harz, ohne das Öl abzudestillieren, zu einer Art Kolophonium, das unter dem Namen Burgunder-, Bierbrauer- oder weißes Pech ziemlich großen Absatz fand. Versuche, die primitiven Harzungsmethoden zu verbessern und auch das ätherische Öl auszunutzen, haben keine positiven Resultate ergeben.

B. Kuriloff[1]) untersuchte ein durch Wasserdampfdestillation aus Tannenharz in einer Ausbeute von 7,8 % erhaltenes Öl von dem Drehungsvermögen $\alpha_D - 11{,}96^\circ$ und der Dichte d_{20° 0,8635 und isolierte daraus eine bis 176,7° (772 mm) siedende Fraktion ($\alpha_D - 40{,}7^\circ$), die ein Dichlorhydrat vom Smp. 48,5° gab, also aus l-Limonen bestand.

Es mag dahingestellt bleiben, ob sich diese Untersuchung wirklich auf Fichtenterpentinöl bezieht, obwohl dies ziemlich wahrscheinlich ist. Die Überschrift zu der angeführten Abhandlung lautet: „Untersuchung der Terpene des Öls aus dem Tannenharze *(Pinus abies)*." Der Autorname, der gerade bei dieser Conifere von höchster Wichtigkeit ist, fehlt! *Pinus abies* Dur. ist nämlich die Edeltanne, während *Pinus abies* L. die Rottanne oder Fichte bezeichnet.

Auch bei dem folgenden Öl ist es zweifelhaft, ob ihm wirklich Fichtenterpentin zu Grunde liegt. Da nun *Picea excelsa* nach Engler (Vegetation der Erde, II.) den Hauptbestandteil der Nadelholzwälder in den Karpathen ausmacht, kann man diese als Mutterpflanze dieses Öls annehmen.

Ein von O. Czerny[2]) aus den Fichten der Bukowina (bei Czernowitz) gewonnenes Terpentinöl hatte nach der Behandlung mit Natriumhydroxyd und Destillation unter vermindertem Druck folgende Konstanten: Sdp. 155 bis 216°, d_{100} 0,875, $[\alpha]_D - 39{,}2^\circ$. In dem Öl wurden bei der fraktionierten Destillation Pinen, Sylvestren, Dipenten, ein Bornylester und wahrscheinlich ein Sesquiterpen, ferner Spuren von Essigsäure gefunden.

45. Terpentinöl aus Straßburger Terpentin.

Herkunft und Gewinnung. Der Terpentin der Weißtanne oder Edeltanne, *Abies alba* Mill. (*Abies pectinata* DC., *Pinus picea* L.), befindet sich, wie bei der *Abies balsamea* Mill., in kleinen Harzbehältern zwischen der Rinde und dem Splint, die äußerlich sichtbar sind und als kleine Beulen erscheinen. Die Gewinnung des Balsams geschieht durch Anbohren, Anstechen oder Öffnen der durch Heben der Rinde erkennbaren Harzbehälter. Der auströpfelnde Balsam wird in kleinen Blechkannen aufgefangen. Die Ausbeute ist indessen immer nur gering und die Gewinnung

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 45 (1892), 123.

[2]) Bulet. Soc. Chim. România 6 (1924), 39; Journ. chem. Soc. 126 (1924), I. 659; Chem. Zentralbl. 1924, II. 674.

größerer Mengen von Balsam zeitraubend und mühevoll. Bis zur Mitte der 70er Jahre wurde Straßburger Terpentin noch bei Mutzig und Barr in den Vogesen gesammelt[1]. Jetzt hat dieser aromatische Terpentin nur noch historisches Interesse.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Ein von A. Tschirch und G. Weigel[2] untersuchter Terpentin war linksdrehend, hatte das spez. Gewicht 1,120 und lieferte 24 % eines linksdrehenden, größtenteils von 162 bis 163° siedenden Öls vom spez. Gewicht 0,860 bis 0,861.

Aus dem Terpentin der Edeltanne, von dem ihnen eine kleine Menge aus Bozen zugeschickt worden war, gewannen Schimmel & Co.[3] durch Destillation mit Wasserdampf 27,2 % Öl von nachstehenden Eigenschaften: d_{15° 0,8650, α_D — 7° 15′, n_{D20° 1,47211, S. Z. 0, E. Z. 11,2, löslich in 6,2 Volumen und mehr 90 %igen Alkohols. Bei der Destillation aus dem Ladenburgkolben siedete das Öl unter einem Druck von 749 mm wie folgt: 160 bis 164° 56 %, 164 bis 170° 20 %, 170 bis 180° 9 %, oberhalb 180° 15 %.

Der Terpentin hatte: d_{15° 1,0033, α_D — 7° 22′, n_{D20° 1,52359, S. Z. 83,1, E. Z. 8,4; das zurückgebliebene Harz wies eine Säurezahl von 104,5 und eine Esterzahl von 9,3 auf.

Ähnlich verhielt sich ein Edeltannenterpentin aus dem Oberelsaß. Er lieferte 28 % eines folgendermaßen beschaffenen Öls: d_{15° 0,8695, α_D — 12° 38′, n_{D20° 1,46925, S. Z. 0, E. Z. 3,7, löslich in 6 bis 7 Volumen und mehr 90 %igen Alkohols. Siedeverhalten (Ladenburgkolben, 750 mm): 159 bis 162° 19 %, 162 bis 170° 43 %, 170 bis 180° 16 %, oberhalb 180° 22 %.

Vor dem gewöhnlichen Terpentinöl zeichnet sich das des Edeltannenterpentins durch einen feineren Geruch aus.

Obwohl mit Chlorwasserstoff kein festes Chlorhydrat erhalten werden konnte[4], so unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß auch dieses Terpentinöl α-Pinen enthält.

---

[1] Genaue Mitteilungen über die Art des Sammelns finden sich in einer Abhandlung von Tschirch und Weigel im Arch. der Pharm. **238** (1900), 412.

[2] *Loc. cit.* 413.

[3] Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 121.

[4] Flückiger, Jahresber. f. Pharm. **1869**, 38 und Pharmacographia S. 615.

46. Terpentinöl aus dem Terpentin von Abies cephalonica.

Die auf dem Berge Änos der griechischen Insel Kephallinia (Cephalonia) vorkommende, der Edeltanne sehr ähnliche *Abies cephalonica* Lk. liefert einen Harzbalsam, der in der dortigen Gegend als Volksheilmittel dient und sowohl innerlich (als Abführmittel) als auch äußerlich (gegen Hautkrankheiten) angewendet wird. E. J. Emmanuel[1]) hat aus ihm 17,4 % eines farblosen ätherischen Öls abgeschieden, das unter gewöhnlichem Druck zwischen 89 (?) und 175° siedete und bei 15° das spez. Gewicht 0,9279 (?) hatte. Die Drehung betrug — 68° im 200 mm-Rohr, $n_{D18,5°}$ 1,4745.

47. Terpentinöl aus venetianischem oder Lärchen-Terpentin.

Herkunft und Gewinnung. Der venetianische Terpentin wird hauptsächlich im südlichen Tirol in der Gegend von Meran, Mals, Bozen, Kastelruth und Trient, sowie auch in der Steiermark von der in den mitteleuropäischen Bergländern gedeihenden Lärche, *Larix decidua* Mill. (*L. europaea* DC.), gesammelt.

Erfahrungsgemäß, wie auch botanisch von H. von Mohl im Jahre 1859 nachgewiesen[2]), enthält nur das Kernholz des Baumes reichlichere und größere schizogene Sekretbehälter, wenn diese auch in geringerer Anzahl in allen Teilen des äußeren Holzes und der Rinde vorkommen. Die Gewinnung des Lärchenterpentins geschieht daher insofern anders als bei den zuvor angeführten Terpentinarten, als die Baumstämme nicht an der äußeren Splintfläche angezapft, sondern im Frühling mit einem 2,5 bis 4 cm weiten Bohrer ein- oder mehrmals bis zur Mitte des Stammes angebohrt werden. Man verstopft die Löcher mit einem Holzzapfen und öffnet sie erst im Herbste wieder, um den in der Höhlung angesammelten Balsam mit einem eisernen Löffel herauszunehmen. Das Loch wird dann wieder geschlossen, um im nächsten Sommer eine neue Ernte an Balsam zu geben.

Bei der Anbohrung des Stammes mit nur einem oder zwei Löchern beträgt die gewonnene Menge Balsam während jeden Sommers nur einige hundert Gramm, bleibt aber für viele Jahre gleich. Wird der Baum mit einer größeren Anzahl von Löchern versehen und ein freier Auslauf des Balsams zugelassen, so kann er mehrere Pfunde Balsam während eines Sommers liefern. In diesem Falle aber tritt nach einer Reihe von Jahren Erschöpfung der Bäume und beträchtliche Minderwertigkeit des Holzes ein, so daß eine schonendere Bewirtschaftung der Waldbestände für die Terpentingewinnung die einträglichere Betriebsweise ist[3]).

---

[1]) Arch. der Pharm. 250 (1912), 104.

[2]) Bot. Zeitung 17 (1859), 329, 377.

[3]) Wesseley, Die österreichischen Alpenländer und ihre Forste. 1853, S. 369. — A. Tschirch u. G. Weigel, Arch. der Pharm. 238 (1900), 387.

In der französischen Dauphiné und um Briançon soll der Balsam in derselben Weise gewonnen werden, nur werden die Löcher am Stamme der Reihe nach von unten nach oben zu gebohrt, und zum Ablaufe des Balsams wird ein kurzes Blech- oder Holzrohr in jedes Loch eingezwängt. Wenn der Balsamabfluß aufhört, wird die Öffnung durch einen Holzzapfen geschlossen und nach 2 bis 3 Wochen wieder geöffnet. Nach dieser erstmaligen Wiederöffnung soll der Ausfluß reichlicher sein als nach der ersten Anbohrung. Diese Anzapfung geschieht vom März bis zum September jeden Sommers. Kräftige Bäume geben 3 bis 4 kg Terpentin im Jahre. Nach 40 bis 50 Jahren sind bei dieser Bewirtschaftung die Bäume erschöpft[1]).

Da ein eigentlicher Bedarf an venetianischem Terpentinöl nicht besteht, so wird seine Destillation im großen nicht betrieben.

Eigenschaften[2]). $d_{15°}$ 0,865 bis 0,878; α_D —8° 15′ bis —12°[3]); $n_{D20°}$ 1,46924; S. Z. 0; E. Z. 5,9; löslich in 6 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Siedeverhalten im Ladenburgschen Kölbchen (753 mm) 157 bis 161° 60 %, 161 bis 164° 20 %, 164 bis 168° 6 %, Rückstand 14 %.

Schimmel & Co.[4]) erhielten bei der Destillation von Lärchenterpentin mit Wasserdampf 14,6 % Öl von folgender Beschaffenheit: $d_{15°}$ 0,8661, α_D —9° 32′, $n_{D20°}$ 1,47220, S. Z. 0, E. Z. 7,5, löslich in etwa 5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols mit geringer Trübung.

An einem in Tirol gewonnenen Lärchenterpentinöl wurden ähnliche Werte festgestellt: $d_{15°}$ 0,8637, α_D —12° 3′, $n_{D20°}$ 1,46717, S. Z. 0, E. Z. 1,9, löslich in etwa 6 Volumen 90 %igen Alkohols mit geringer Trübung. Bei der Destillation aus dem Ladenburgkolben (751 mm) gingen 32 % von 159 bis 160° und 56 % von 160 bis 165° über. Der Geruch war etwas voller als bei dem gewöhnlichen Terpentinöl.

Zusammensetzung. Flückiger[5]) erhielt beim Sättigen der niedrigstsiedenden Anteile mit Salzsäure ein kristallisiertes Chlor-

[1]) G. Planchon u. E. Collin, Les drogues simples d'origine végétale. Paris 1895. Tome 1, p. 70.

[2]) Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co.

[3]) Der Terpentin selbst ist rechtsdrehend, und zwar beobachtete Flückiger für α_D +9,5°, Schimmel & Co. fanden +29° 20′, demnach ist die Angabe von Pereira [Pharmaceutical Journ. I. **5** (1845), 71], der für den Terpentin Linksdrehung angibt, wohl unrichtig.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 101.

[5]) Neues Jahrb. f. Pharm. **31** (1869), 73; Jahresber. f. d. Pharm. **1869**, 37.

hydrat $C_{10}H_{16}HCl$, woraus auf die Anwesenheit von α-Pinen geschlossen werden muß.

Rabak[1]) beschreibt einen Lärchenterpentin, den er aus in Nordamerika angepflanzten Exemplaren von *Larix decidua* auf folgende Weise gewonnen hatte:

Bis ungefähr zur Mitte des Stammes wurden im April einige Löcher von einem Zoll Durchmesser gebohrt und mit einem Kork verschlossen. Im Oktober desselben Jahres wurde dann der Terpentin gesammelt. Er war hellgelb, ziemlich dick, besaß das spez. Gewicht d_{22° 1,0004, α_D in 5%iger alkoholischer Lösung $+2°20'$ ($[\alpha]_D + 46°29'$) und hatte die Säurezahl 60.

Durch Dampfdestillation wurden 13,5 % ätherisches Öl vom spez. Gewicht d_{22° 0,867 und der optischen Drehung $\alpha_D + 2°16'$ erhalten. Der Hauptbestandteil des Öls ist α-Pinen (der Schmelzpunkt des Nitrolbenzylamins lag bei 121°).

47. Canadabalsamöl.

Herkunft und Gewinnung. Canadabalsam, in Nordamerika unter den Namen „Balsam of fir", „Balsam of Gilead" bekannt, wird hauptsächlich zur Einbettung mikroskopischer Präparate gebraucht. Er wird von der in Britisch-Nordamerika und in den nördlichen und nordwestlichen Unionstaaten wachsenden Balsamtanne *Abies balsamea* Mill. (*Pinus balsamea* L.), hauptsächlich in den Laurentine-Bergen in der Provinz Quebec gewonnen. Außerdem soll dazu die etwas südlicher in den nördlichen Alleghanies wachsende „Double Balsam Fir", *Abies Fraseri* Lindl., und die Schierlingstanne „Hemlock Spruce", *Abies canadensis* Mchx. (*Tsuga canadensis* Carr.), benutzt werden[2]). Diese Tannen scheiden in Harz- oder Sekretbehältern, die zwischen Rinde und Splint liegen, den klaren Balsam ab.

Das mühevolle Sammeln des Balsams geschieht von Mitte Juli bis Mitte August meistens von Abkömmlingen der Indianer, die während des Sommers in den Wäldern kampieren. Sie brauchen zum Abzapfen des honigartigen Balsams kleine, eiserne Kannen, deren Mündung in eine zugespitzte Lippe ausgezogen ist. Diese stechen sie in die an der Rinde und den dickeren Zweigen erkennbaren, mit Balsam gefüllten Anschwellungen. Der Harzsaft läuft dann langsam in die Kannen, die jeden Tag entleert und dann in einen

[1]) Pharm. Review 23 (1905), 44.

[2]) Der letztgenannte Baum bildet in den großen Waldgebieten längs des unteren St. Lorenzstromes und in Nova Scotia, New Brunswick und westlich bis Minnesota ausgedehnte Bestände.

neuen Harzbehälter gesteckt werden. Ein Mann vermag kaum mehr als 1/2 Gall. oder 1 1/2 kg täglich zu sammeln, mit Beihilfe von Kindern indessen die doppelte Menge. Nach jeder Saison muß den angezapften Bäumen 1 bis 2 Jahre Ruhe gelassen werden, weil sonst die Harzansammlung ausbleibt oder zu gering ist. Der Hauptausfuhrplatz für Canadabalsam ist Quebec. Die jährliche Produktion wird sehr verschieden angegeben, dürfte aber in den ergiebigsten Jahren 20000 kg nicht übertreffen[1]).

Der Balsam gibt bei der Destillation eine Ölausbeute von 16 bis 27 %.

Eigenschaften. Das ähnlich wie Tannenzapfenöl riechende Öl hat d_{22° 0,862 bis 0,865. Es ist im Gegensatz zu dem rechtsdrehenden Balsam linksdrehend[2]), α_D —26[3]) bis —36°, n_{D20° 1,4730 bis 1,4765 und siedet zwischen 160 und 167°.

Ein aus Montreal (Quebec) bemusterter Canadabalsam (α_D + 5° 25′; n_{D22° 1,52412) lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf 26,6 % eines farblosen Öls von folgenden Konstanten: d_{15° 0,8614, α_D — 30° 36′, n_{D20° 1,47809, S. Z. 0, E. Z. 3,7, löslich in 6 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols[4]).

Zusammensetzung. Den Hauptbestandteil des Öls bildet l-α-Pinen; Flückiger[5]) erhielt beim Sättigen des Öls mit Salzsäure ein Chlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$, und Emmerich[6]) ein Nitrosochlorid und aus diesem das bei 122° schmelzende Pinennitrolbenzylamin.

49. Oregonbalsamöl.

Herkunft. Ein dem Canadabalsam sehr ähnlicher Terpentin ist der Oregonbalsam, der in der pharmazeutischen Literatur zuerst im Jahre 1871[7]) erwähnt wird. Er wird hauptsächlich gewonnen aus der Douglasfichte, *Pseudotsuga mucronata* Sudw. (*Pseudotsuga Douglasii* Carr.[8]); *Ps. taxifolia* Carr.; *Tsuga Douglasii* Carr.), einer im Felsengebirge und in den Bergen von

[1]) Fred. Stearns, Americ. Journ. Pharm. **31** (1859), 29. — Wm. Saunders, Proceed. Americ. pharm. Ass. **25** (1877), 337; Pharmaceutical Journ. III. 8 (1878), 813.

[2]) Rabak, Pharm. Review **23** (1905), 48.

[3]) E. Dowzard, Chemist and Druggist **64** (1904), 439.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 38.

[5]) Flückiger, Jahresber. f. Pharm. **1869**, 37 und Pharmacographia S. 613.

[6]) Americ. Journ. Pharm. **67** (1895), 135.

[7]) Rabak, Pharm. Review **22** (1904), 293.

[8]) Die zahlreichen Synonyma dieses Baumes finden sich auf Seite 204.

Kalifornien und Oregon sehr verbreiteten Conifere, die auch die Bezeichnung „Western fir" führt. Unter diesen Fichten finden sich viele alte, mächtige Bäume, oft mit gewundenem Stamm, der einige Zoll über dem Erdboden mit Harzbalsam (Pitch) gefüllte Höhlungen oder Spalten aufweist. Die „Northwestern Turpentine Co."[1] hat angefangen, den Harzbalsam dieser „Pitch trees" zu sammeln und zu verarbeiten. Das Rohprodukt, das zur weiteren Verarbeitung in Fässern nach Portland geschafft wird, enthält 25 % Terpentinöl und 70 % Kolophonium.

Gewinnung. Der Terpentin wird auf zwei Arten erhalten. 1. Die Bäume werden gefällt; den dann ausfließenden Balsam läßt man in geeignete Gefäße tropfen. 2. Die Bäume, in denen durch Windstoß eine sich nach und nach mit dem Harz füllende Höhlung entstanden ist, werden von den berufsmäßigen Sammlern angebohrt. Mit Hilfe eines Rohres wird der ausfließende Balsam (1 bis 3 Gallonen werden häufig bei einer einzigen Bohrung erhalten) in Eimern aufgefangen.

Angesichts der zweifellosen Verbesserungsbedürftigkeit dieser Gewinnungsverfahren schlägt S. A. Mahood[2]) vor, die in Europa gebräuchliche Methode der Gewinnung des Lärchenterpentins hier anzuwenden. Von einem Baum können bis 13 l Balsam geerntet werden. Die Beschaffenheit des Oregonbalsams gleicht der des Canadabalsams bis auf die dunklere Farbe; das spez. Gewicht liegt nach Rabak in der Nähe von 1 (0,993 bis 1,01). Der Balsam ist schwach links- oder rechtsdrehend; (3 bis + 4°). Nach G. B. Frankforter[3]) ist der Terpentin bei 15° flüssig, bei 0° fest. $d_{20°}$ 0,9821, $[\alpha]_D$ − 8,82°, $n_{D20°}$ 1,51745. S. Z. 100 bis 166.

Wie E. M. Holmes[4]) mitteilt, ist der Oregonbalsam, der seit einiger Zeit an Stelle von Canadabalsam im Gebrauch ist, im Gegensatz zu diesem in Alkohol vollständig löslich und trocknet viel langsamer als letzterer.

Bei der Destillation des Oregonbalsams erhält man 22 bis 38 % Öl.

---

[1]) Chem. and met. Eng. 22 (1920), 853.

[2]) Americ. Journ. Pharm. 94 (1922), 354.

[3]) Journ. Americ. chem. Soc. 28 (1906), 1467.

[4]) Pharm. Journ. v. 25. II. 1922; Pharm. Ztg. 67 (1922), 388; Americ. Journ. Pharm. 94 (1922), 354.

Eigenschaften. Wie aus den verschiedenen Veröffentlichungen hervorgeht, liegen die Konstanten des Oregonbalsamöls etwa innerhalb folgender Grenzen: d_{15° 0,863 bis 0,882, α_D — 22 bis — 47°, n_{D15° 1,470 bis 1,473.

Zusammensetzung. Die Hauptmenge des Oregonbalsamöls besteht nach Rabak aus l-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 106°; Nitrosopinen, Smp. 125°).

A. W. Schorger[1]) untersuchte sowohl den aus dem Kernholz wie den aus dem Splint gewonnenen Terpentin.

Der Terpentin aus dem Kernholz enthielt etwa 30 % Terpentinöl. Zwei durch Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von Ätznatron gereinigte Proben besaßen folgende Eigenschaften: d_{20° 0,8615 und 0,8627, $[\alpha]_{D20^\circ}$ — 47,38 und — 46,36°, n_{D20° 1,4688 und 1,4690. Etwa 60 % des Öls siedeten von 156 bis 157° und bestanden aus l-α-Pinen, das infolge der hohen optischen Drehung kein Nitrosochlorid lieferte[2]). Der Nachweis geschah durch Oxydation zu l-α-Pinonsäure vom Smp. 68°; $[\alpha]_{D20^\circ}$ — 89,18° (0,03642 g in 1 ccm). Semicarbazon, Smp. 207°. Weder β-Pinen noch Camphen konnten in diesem Öl nachgewiesen werden. Etwa 5 % des Öls siedeten von 168 bis 178° und bestanden aus l-Limonen (Dihydrochlorid, Smp. 49 bis 50°). Die höchstsiedenden Anteile des Öls enthielten l-α-Terpineol[3]) (Nitrosochlorid, Smp. 116°; Nitrolpiperidid, Smp. 152°).

Der Terpentin aus dem Splintholz lieferte 22,7 % Öl von der Dichte 0,8594 (19°); $[\alpha]_{D19^\circ}$ — 22,36°. Das Öl enthielt etwa 17 % l-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103°; Nitrolpiperidid, Smp. 132,5°; Nitrolbenzylamin, Smp. 122°; Bornylchlorid, Smp. 128°). Ferner waren in dem Öl etwa 46 % l-β-Pinen vorhanden, das bei der Oxydation Nopinsäure vom Smp. 125° bildete. Vermutlich enthält auch dieses Öl Limonen.

Aus einem aus Oregon stammenden Terpentin der Douglasfichte gewannen H. K. Benson und D. F. McCarthy[4]) 38 %

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. **39** (1917), 1040.

[2]) Frankforter und Frary (Journ. Americ. chem. Soc. **28** [1906], 1461) wollten in dem Öl ein neues Terpen „Firpen" gefunden haben, das aber nach Schorger nichts anders ist als hochaktives α-Pinen.

[3]) Die Gegenwart von Terpineol war schon aus einer Untersuchung von Benson und Darrin (Journ. ind. eng. Chemistry **3** [1911], 818; Journ. Soc. chem. Ind. **30** [1911], 1407) wahrscheinlich gemacht worden.

[4]) Journ. ind. eng. Chemistry **17** (1925), 193.

ätherisches Öl (Siedeverhalten 154 bis 188°; $d_{15°}$ 0,8700; $n_{D15°}$ 1,4704; $\alpha_{D25°}$ — 27°). Es wurde in 16 Fraktionen zerlegt, wobei 90 % zwischen 154 und 165° übergingen. Die weitere Untersuchung führte zu dem Ergebnis, daß etwa je 45 % des Produktes aus l-α- und l-β-Pinen bestanden.

50. Terpentinöl von Abies amabilis.

Der dem Canadabalsam ähnliche Terpentin der in Nordamerika vorkommenden *Abies amabilis* Forb. ist nach F. Rabak[1]) eine ziemlich dünne, optisch inaktive Flüssigkeit von ausgesprochenem Limonengeruch. $d_{22°}$ 0,969. Ausbeute an Öl 40 %. Wenig verschieden davon ist der Terpentin von *Abies nobilis* Lindl.

Das Terpentinöl von *A. amabilis* hat einen citronenartigen Geruch und siedet von etwa 160 bis 190°; $d_{22°}$ 0,852; α_D — 12°17′.

Das Öl setzt sich aus mehreren Terpenen zusammen; die niedriger siedenden Anteile sind α-Pinen (wahrscheinlich l-) (Nitrolbenzylamin, Smp. 121°), die höher siedenden wahrscheinlich l-Limonen (Nitrolbenzylamin, Smp. 97 statt 93°).

51. Terpentinöl von Abies concolor.

Durch Wasserdampfdestillation des Balsams der aus Camptonville (Kalifornien) stammenden *Abies concolor* (Gord.) Parry (Balsam of white fir) gewann S. S. Aiyar[2]) 27,7 % eines farblosen, angenehm terpentinartig riechenden Öls mit den Konstanten: $d_{20°}$ 0,865, α_D + 11,88°. 29,85 g des Öls lieferten bei gewöhnlichem Druck folgende Fraktionen: bis 154° (1,4 g), 154 bis 156° (3,0 g), 156 bis 164° (13,9 g), 164 bis 166° (6,0 g), 166 bis 174° (1,9 g), 174 bis 176° (0,35 g), über 176° (0,3 g). In der Fraktion 154 bis 156° wurde Pinen durch das Nitrosochlorid[3]) nachgewiesen.

Der Terpentin von *Abies concolor* var. *Lowiana* ist hellgelb und dem Canadabalsam ähnlich. Er gibt nach W. C. Blasdale[4]) 20 % Öl; Sdp. 155 bis 160°; d 0,8578; α_D — 7°9′; n_D 1,4738.

[1]) Pharm. Review **23** (1905), 46.

[2]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **12** (1923), 587.

[3]) Der Schmelzpunkt ist nicht angegeben.

[4]) Journ. Americ. chem. Soc. **23** (1901), 162; Pharm. Review **25** (1907), 363.

52. Terpentinöl von Pinus resinosa (ponderosa).

G. B. Frankforter[1]) hat Terpentin sowohl nach der Box-Methode als auch durch Extraktion aus den verkienten Baumstümpfen der im Norden und Westen von Nordamerika sehr verbreiteten *Pinus resinosa* Torr. (*P. ponderosa* Dougl., „Norway pine", „Western yellow pine") hergestellt. Wenig kieniges Holz lieferte im Durchschnitt 6,2, Mittelware 8,6 % Terpentin. Stümpfe ergaben 19,4, kieniges Holz 39,1 und sehr kieniges sogar 42 % Terpentin. Die Konstanten waren d_{20° 0,8137 (Druckfehler?); $[\alpha]_{D20^\circ}$ + 4°; n_D 1,47869; er enthielt 22,1 % Terpentinöl, 77,3 % Kolophonium und 0,6 % Wasser und wurde je nach dem Gehalt an Öl beim Stehenlassen in ein bis zwei Monaten halbfest oder fest.

Das Terpentinöl hatte folgende Eigenschaften: d_{20° 0,8636, $[\alpha]_D$ + 17,39°, n_{D20° 1,47127. Siedetemperatur 153 bis 154° (?). Vgl. auch unter Holzterpentinöl S. 149.

A. W. Schorger[2]) erhielt aus dem Terpentin dieser Kiefer 18,5 % flüchtiges Öl, für das er folgende Konstanten ermittelte: d_{15° 0,8625, $[\alpha_D]$ − 14,39°, n_{D15° 1,4772. Von Bestandteilen wies er nach: ca. 5 % l-α-Pinen (Nitrolpiperidin, Smp. 118°), 60 bis 70 % l-β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126°) und 20 bis 25 % l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°).

Pinus ponderosa scopulorum Engelm., eine in den Rocky Mountains vorkommende Abart der vorigen Spezies, enthält in dem Terpentin 19,6 % Öl von den Konstanten: d_{15° 0,8639 bis 0,8672, $[\alpha]_D$ + 12,86 und + 13,03°, n_{D15° 1,4727. Es bestand zu 60 bis 70 % aus d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103°) und enthielt ferner 5 % β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 125°) und 20 bis 25 % Limonen (Tetrabromid, Smp. 104,5°).

53. Terpentinöl von Pinus Murrayana.

Aus dem von lebenden Bäumen gesammelten Terpentin von *Pinus Murrayana* Balf. (*P. contorta* var. *Murrayana*) gewann W. C. Blasdale[3]) ein Öl von terpentinartigem Geruch, das bei der Destillation zwischen 158 und 160° überging; d 0,8640; α_D — 15° 23′; n_D 1,4765.

---

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. 28 (1906), 1467.
[2]) U. S. Dept. of Agricult., Forest Serv. Bull. 119. Washington 1913.
[3]) Journ. Americ. chem. Soc. 23 (1901), 162; Pharm. Review 25 (1907), 363.

Schorger[1]) erhielt aus dem Terpentin bei der Destillation mit Wasserdampf 14,7 % Öl ($d_{15°}$ 0,8513 bis 0,8549; $[\alpha]_D$ — 20,12°; $n_{D15°}$ 1,4862), das fast ausschließlich aus l-β-Phellandren besteht. Er kennzeichnete das Terpen durch Darstellung des Nitrits: Smp. 90° beim langsamen, 103° beim schnellen Erhitzen. Als Bestandteil eines Terpentinöls war Phellandren bisher noch nicht beobachtet worden.

54. Terpentinöl von Pinus serotina.

Aus dem Terpentin der „Pond pine", *Pinus serotina* Sudw., haben Herty und W. S. Dickson[2]) ein Öl durch Destillation gewonnen. Es bildete eine klare, angenehm nach Limonen riechende Flüssigkeit mit folgenden Konstanten: $d_{20°}$ 0,8478, $\alpha_{D20°}$ — 105° 36′, $n_{D20°}$ 1,4734, S. Z. 0, V. Z. 1,54, Jodzahl 378, löslich bei 22,5° in 1,35 Teilen 95-, 4,80 Teilen 90-, 8,10 Teilen 85-, 16,20 Teilen 80- und 56 Teilen 70 %igen Alkohols. Durch Fraktionieren wurde das Öl in folgende Anteile zerlegt: 27,4 % vom Sdp. 172 bis 175° (α_D — 87° 53′; $n_{D20°}$ 1,4716), 57,0 % vom Sdp. 175 bis 180° (α_D — 92° 21′; $n_{D20°}$ 1,4724), 8,4 % vom Sdp. 180 bis 185° (α_D — 92° 14′; $n_{D20°}$ 1,4744) und 7,2 % über 185° siedende Anteile mit $n_{D20°}$ 1,5045. Eine bei gewöhnlichem Druck bei 175 bis 176° siedende Fraktion lieferte beim Bromieren reichliche Mengen von Limonentetrabromid Smp. 103 bis 104°. Das Öl bestand also zum größten Teil aus l-Limonen.

55. Terpentinöl von Pinus Lambertiana.

Die „Sugar pine" genannte *Pinus Lambertiana* Dougl. liefert nach Schorger[1]) ein Terpentinöl (Ausbeute 16,3 %) von der Dichte 0,8658 bis 0,8663 bei 15°; $[\alpha]_D$ + 10,42°; $n_{D15°}$ 1,4728. Es enthält 70 bis 75 % d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103°), 5 % β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 125°), 2 bis 3 % eines Terpengemisches, in dem vielleicht Phellandren vorkommt, 2 bis 3 % eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs und 10 bis 12 % eines Sesquiterpens, dessen Eigenschaften ziemlich gut auf das von Baker und Smith beschriebene Aromadendren[3]) der australischen

[1]) U. S. Dept. of Agricult., Forest Serv. Bull. 119. Washington 1913.
[2]) Journ. Americ. chem. Soc. 30 (1908), 872.
[3]) Siehe Band I, S. 400.

Eucalyptusöle stimmen: Sdp. 250 bis 255° (739,9 mm), d 0,9238, $[\alpha]_D + 37,88°$, n_D 1,5006.

56. Terpentinöl von Pinus Sabiniana.

Herkunft. Der Terpentin der in Kalifornien einheimischen und auf den westlichen Abhängen der Sierra Nevada wachsenden *Pinus Sabiniana* Dougl.[1]) („Nut“ oder „Digger pine“, Nußfichte) liefert bei der Destillation ein von den übrigen Terpentinölen in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung gänzlich verschiedenes Öl.

Es wurde zuerst in Kalifornien hergestellt, als während des Bürgerkrieges die Terpentingewinnung in den Südstaaten aufgehört hatte[2]). Es kam im Jahre 1868 in San Francisco unter dem Namen Abieten, Butte-Tine, Erasin, Aurantin oder Theolin als fleckenreinigendes Mittel an Stelle von Petroläther und Terpentinöl zur Verwendung.

Der Harzbalsam besteht aus einer zähen, eben noch fließenden, braungelben Masse mit grünlichem Schimmer, von nicht unangenehmem, an Pomeranzen erinnerndem Geruch. Er ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol und teilweise löslich in Petroläther. S. Z. 127[3]) bis 156[4]), E. Z. 23[4]) bis 37[3]), V. Z. 166[3]) bis 179. Durch Wasserdampfdestillation sind aus ihm 7,3[3]) bis 11,4 %[5]) fast wasserhelles ätherisches Öl erhalten worden.

Eigenschaften. Das Öl ist dadurch ausgezeichnet, daß es (neben dem von *Pinus Jeffreyi*) das niedrigste spezifische Gewicht von allen bekannten ätherischen Ölen besitzt. $d_{15°}$ 0,6962[4]) bis 0,6971[5]); $\alpha_D - 0°9'$; $n_{D15°}$ 1,3903[5]); Siedeverhalten: 97 bis 98,5° 5 %, 98,5 bis 99° 87 %, über 99° 8 %. Die Hauptfraktion vom Sdp. 98,5 bis 99° war optisch inaktiv, hatte $d_{15°}$ 0,6880 und stimmte in ihren Eigenschaften mit den von Thorpe für Heptan (siehe nächste Seite) angegebenen überein[4]).

Die über 99° siedenden Anteile des Öls ließen sich durch Fraktionieren im Vakuum in 7 Fraktionen von wenig einheitlichen Siedepunkten, die bei

[1]) Synonyma und andre, besonders botanische Informationen finden sich bei E. Kremers, Pharm. Review **18** (1900), 165.

[2]) W. T. Wenzell, Pharm. Review **22** (1904), 409.

[3]) Rabak, Pharm. Review **25** (1907), 212.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 63.

[5]) Schorger, U. S. Dept. of Agricult., Forest Serv. Bull. 119. Washington 1913.

12 mm Druck zwischen 43 und 103° lagen, zerlegen. Alle Fraktionen mit Ausnahme der letzten, die rechts drehte, zeigten optische Linksdrehung. Die Fraktion, die in ihrem Siedepunkt den Terpenfraktionen entsprach, absorbierte lebhaft Brom unter geringer Bromwasserstoffentwicklung. Eine nähere Untersuchung der einzelnen Fraktionen wurde nicht vorgenommen[1]).

Zusammensetzung. Das Öl wurde zuerst von W. T. Wenzell[2]) untersucht. Er fand, daß das in der Hauptmenge von 101 bis 105° siedende rohe Öl fast ausschließlich aus einem Kohlenwasserstoff vom spez. Gewicht 0,694 bei 16,5° bestand, den er Abieten nannte.

Das Abieten ist beständig gegen Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure in der Kälte und ist nach Thorpe[3]) identisch mit Heptan. W. C. Blasdale[4]) konnte später diesen Befund bestätigen. Die Untersuchungen Venables[5]) über Heptan sind, wie Wenzell[6]) später nachwies, nicht mit dem Öl aus *Pinus Sabiniana,* sondern mit dem von *P. Jeffreyi* ausgeführt worden. Auch Schorger[7]) fand in dem Öl nur n-Heptan.

57. Terpentinöl von Pinus Jeffreyi.

Herkunft. *Pinus Jeffreyi* Murray ist, wie *P. Sabiniana,* in Kalifornien in der Sierra Nevada verbreitet, bewohnt aber dort größere Höhen als diese. Der Terpentin beider Kiefern ist sehr ähnlich und die Öle sind fast identisch. Das bei dem Öl von *Pinus Sabiniana* erwähnte Abieten scheint unterschiedslos aus beiden Arten gewonnen zu werden[8]).

Blasdale[9]) erhielt aus den Ausschwitzungen frisch gefällter Bäume 3 % eines farblosen Öls, das nach Behandlung mit Schwefelsäure, Auswaschen und Trocknen größtenteils zwischen 96 und 98° siedete. d 0,6863; α_D 0; n_D 1,3905.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 63.

[2]) Americ. Journ. Pharm. 44 (1872), 97; Chem. Zentralbl. 1872, 712. — Pharmaceutical Journ. III. 2 (1872), 789.

[3]) Journ. chem. Soc. 35 (1878), 296; Chem. Zentralbl. 1879, 565. — Liebigs Annalen 198 (1879), 364.

[4]) Journ. Americ. chem. Soc. 23 (1901), 162; Chem. Zentralbl. 1901, I. 1143.

[5]) Berl. Berichte 13 (1880), 1649.

[6]) W. T. Wenzell, Pharm. Review 22 (1904), 409.

[7]) Schorger, U. S. Dept. of Agricult., Forest Serv. Bull. 119. Washington 1913.

[8]) E. Kremers, Pharm. Review 18 (1900), 165. — W. T. Wenzell, ebenda 22 (1904), 408.

[9]) Journ. Americ. chem. Soc. 23 (1901), 162; Pharm. Review 25 (1907), 363.

Eigenschaften[1])[2]). An dem in einer Ausbeute von 8,8 bis 11,25 % aus dem Terpentin erhaltenen Öl sind beobachtet worden: $d_{15°}$ 0,695 bis 0,711, α_D — 0° 10′, $n_{D20°}$ 1,3927 bis 1,4060. Es hat einen angenehmen, an Pomeranzenöl erinnernden Geruch und destilliert bei gewöhnlichem Luftdruck zum größten Teil von 96 bis 100°.

Zusammensetzung. Das Öl besteht, wie das von *P. Sabiniana,* hauptsächlich aus n-Heptan. Eine Untersuchung von F. P. Venable[3]) über das n-Heptan war nicht, wie er glaubte, mit dem Kohlenwasserstoff von *P. Sabiniana* ausgeführt, sondern, wie Wenzell später nachwies, mit Abieten von *P. Jeffreyi.*

Schorger fand in Übereinstimmung mit Blasdale[4]) etwa 95 % n-Heptan und 5 % eines Aldehyds (Semicarbazon 91 bis 92°), in dem er Citronellal vermutete. Schimmel & Co.[2]) bewiesen durch Darstellung des bis dahin unbekannten Thiosemicarbazons vom Smp. 99 bis 100°, daß nicht Citronellal (Smp. des Thiosemicarbazons 54 bis 55°), sondern n-Decylaldehyd vorliegt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß außerdem kleine Mengen Nonylaldehyd und Octylaldehyd in dem Öl vorkommen.

Die beim Abscheiden des Decylaldehyds mittels Bisulfitlauge zurückbleibenden Bestandteile der untersuchten Fraktionen rochen nach Linalool und Methylchavicol. Sdp. 70 bis 75° (4 mm); $d_{15°}$ 0,9008; α_D — 10°.

Mittels Phenylisocyanat konnte aus einer dieser Fraktionen das Linalylphenylurethan gewonnen werden, Smp. 66°. Die Vermutung, daß neben Linalool noch Methylchavicol vorhanden wäre, fand sich bestätigt bei einer Untersuchung nach Zeisel, die eine starke Methoxylreaktion lieferte; ferner wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung die bei 180° schmelzende Anissäure erhalten. Zum genaueren Nachweis des Methylchavicols genügte die verfügbare Menge nicht.

Methylchavicol war Schimmel & Co.[5]) schon früher als ein Bestandteil von *Pinus*-Ölen begegnet; so konnte es aus einem

[1]) Schorger, Journ. ind. eng. Chemistry **5** (1913), 971.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 47.

[3]) Berl. Berichte **13** (1880), 1649.

[4]) Journ. Americ. chem. Soc. **23** (1901), 162; Pharm. Review **25** (1907), 363.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 106.

Holzterpentinöl, dem sogenannten Yellow Pine Oil, isoliert und durch Umwandlung in Anethol als solches erkannt werden.

58. Terpentinöl von Pinus monophylla.

Der Terpentin der in Kalifornien vorkommenden *Pinus monophylla* Torr. et Fremont. enthält nach A. W. Schorger[1]) 19 % flüchtiges Öl von den Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8721 bis 0,8733, $\alpha_{D25°}$ + 14,41 bis + 17,26°, $n_{D15°}$ 1,4732 bis 1,4733. Das Öl destillierte zwischen 155,9 und 190° über. Es enthielt etwa 80 bis 85 % d-α-Pinen (Nitrolpiperidid, Smp. 118°), ferner 4 bis 5 % l- oder i-Limonen (Dihydrochlorid, Smp. 49°) und 4 bis 6 % d-Cadinen ($\alpha_{D25°}$ + 10,58°; Dihydrochlorid, Smp. 117 bis 118°).

59. Terpentinöl von Pinus edulis.

Die der *Pinus monophylla* nahe verwandte *Pinus edulis* Engelm. heißt wie diese in Nordamerika „Nut pine" oder „Piñon pine". Schorger[2]) erhielt aus dem aus dieser Kiefer gewonnenen Terpentin 20 % Öl: $d_{15°}$ 0,8680, $[\alpha]_D$ + 19,26°, $n_{D15°}$ 1,4707. Es bestand zu 70 bis 75 % aus α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103°) und enthielt ferner 5 % β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 123°) und 15 bis 20 % d-Cadinen, das durch das Dihydrochlorid vom Smp. 118° charakterisiert wurde. Cadinen war bis dahin noch nicht als Bestandteil eines Terpentinöls bekannt.

60. Terpentinöl von Picea alba.

Ein von der „White Spruce-Fichte", *Picea alba* Lk., aus Saskatchewan (Canada) stammender, als „Spruce Gum" bezeichneter Terpentin hatte nach einer Untersuchung des Imperial Institute in London[3]) folgende Zusammensetzung: Wasser 4 %, ätherisches Öl 16 %, Kolophonium 79,5 %, Rinden- und Holzstücke 0,5 %. Der opake, cremefarbige und halbfeste Terpentin hatte einen strengen Geruch. Das Öl ($d_{15°}$ 0,870; α_D − 7°15′; E. Z. 2,0; E. Z. nach Actlg. 4,0) wurde bei gewöhnlichem Druck in folgende Fraktionen zerlegt: Unter 160° 58 %, 160 bis 170° 32 %, 170 bis 180° 8 %, über 180° 2 %. Die erste Fraktion

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry 5 (1913), 971.

[2]) U. S. Dept. of Agricult., Forest Serv. Bull. Nr. 119. Washington 1913.

[3]) Bull. Imp. Inst. 22 (1924), 81.

bestand in der Hauptsache aus α-Pinen. Demnach ähnelt das Spruce Gum-Terpentinöl dem gewöhnlichen amerikanischen Terpentinöl. Es riecht aber weniger angenehm und enthält mehr höher siedende Bestandteile als dieses.

61. Terpentinöl von Pinus clausa.

In Florida kommt eine niedrige Kiefer, *Pinus clausa* Sarg., vor, die dort „Sand pine" genannt wird. Der Terpentin liefert 18,93 % flüchtiges Öl, über das A. W. Schorger[1]) berichtet. d_{15° 0,8724; α_{D20° — 22,65°; n_{D15° 1,4768. Es enthält 10 % l-α-Pinen (Nitrolpiperidid, Smp. 119°), 10 % l-Camphen (Überführung in Isoborneol, Smp. 207 bis 209°) und 75 % l-β-Pinen (Nopinonsemicarbazon, Smp. 189°). Das l-β-Pinen kann aus diesem Öl leicht in sehr reinem Zustand abgeschieden werden.

62. Terpentinöl von Pinus brutia.

Aus dem Terpentin der bruttischen Kiefer, *Pinus brutia* Ten., die in den Gebirgen von Südeuropa und im Orient vorkommt, gewann L. Reutter[2]) 16 % Öl, das Borneol enthielt.

63. Terpentinöl der Libanon-Ceder.

L. Reutter[3]) hat aus dem Terpentin der Libanon-Ceder, *Cedrus libani* Barr. (*Cedrus libanotica* Lk.) durch Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd ein ätherisches Öl gewonnen von den Eigenschaften: d_{15° 0,8802, α_D — 13° 36′, n_{D20° 1,48567. Als Bestandteil wurde Borneol (Smp. 203°) nachgewiesen.

64. Terpentinöl von Pinus cambodgiana.

A. Wichmann[4]) hat aus dem aus Französisch-Hinterindien stammenden Harz von *Pinus cambodgiana*[5]) durch Destillation mit Wasserdampf Öl in einer Ausbeute von 19,35 % gewonnen. Es bildet eine hellgelbe Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch nach Terpentinöl. d 0,892; n_{D21° 1,48455.

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry 7 (1915), 321.

[2]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. Pharm. **51** (1913), 492.

[3]) Ebenda 472.

[4]) Arch. der Pharm. **250** (1912), 472.

[5]) Der Autor ist nicht angegeben.

Holzterpentinöle.

Der ständig zunehmende Verbrauch von Terpentinöl einerseits und das Verschwinden der zur Terpentingewinnung geeigneten Kiefernwälder andrerseits, hat, wie bereits auf S. 70 geschildert wurde, in den Vereinigten Staaten von Nordamerika Veranlassung gegeben, die Methoden der Harzung zu verbessern und dadurch die Ausbeute an Terpentin zu erhöhen. Eine Quelle zur Gewinnung eines technisch wertvollen Abfallproduktes aus den harzreichen, überall massenhaft vorhandenen Kieferstümpfen war lange Zeit nicht in zweckmäßiger und gewinnbringender Weise ausgenutzt worden. Zwar hatte man schon frühzeitig[1]) an einzelnen Orten angefangen, Kienholz und die Abfälle der Sägemühlen durch trockne Destillation auf Kienöl, Teer, Holzessig und Pech zu verarbeiten, doch scheint diese Industrie wegen der früheren billigen Terpentinölpreise nie recht lohnend gewesen zu sein und hat keine weitere Ausbreitung gefunden. Erst in neuerer Zeit hat das sogenannte Holzterpentinöl eine gewisse Bedeutung erlangt und ist Gegenstand einer aufblühenden Industrie geworden.

Das amerikanische Holzterpentinöl („Light wood oil, Oil of fir, Longleaf pine oil, Wood turpentine, Steamed wood turpentine, Stump turpentine"; niedriger siedende Fraktionen des Öls werden als „Wood spirits of turpentine"[2]) oder auch fälschlich als „Turpentine", die höheren als „White" und „Yellow pine oil" bezeichnet) ist weder ein eigentliches Terpentinöl, noch ist es ein echtes Kienöl. Es wird zwar wie dieses aus dem Kien, d. h. aus den mit Harz und Öl durchtränkten Holz- und Wurzelteilen gewonnen, doch nicht durch trockne, sondern durch Wasserdampfdestillation. Deshalb fehlen im Holzterpentinöl die Brenzprodukte, d. h. diejenigen Bestandteile, deren Gegenwart beim Kienöl auf die Einwirkung der Hitze zurückzuführen ist, nämlich Phenole, Holzessig, Furfurol, Diacetyl usw.

[1]) C. Mohr, Pharm. Rundsch. (New York) 2 (1884), 163. — Die Beschreibung von Anlagen zur Verarbeitung der Sägemühlabfälle gibt J. E. Teeple in seinem Vortrag „Pine Products from Pine Woods". Seventh International Congress of Applied Chemistry, London 1909. Section IV A 1, S. 54.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 90.

Aber auch vom Terpentinöl unterscheidet es sich wesentlich, sowohl in physikalischer, wie in chemischer Hinsicht. Es enthält eine ganze Anzahl sauerstoffhaltiger, im Terpentinöl gänzlich fehlender Körper, gegen welche die Terpene mehr zurücktreten; infolgedessen ist es spezifisch schwerer und dickflüssiger. Die Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung ist wohl auf den in den abgestorbenen Wurzeln und Stümpfen vor sich gehenden Verkienungsprozeß zurückzuführen, durch den ein Aufbau von Alkoholen (Borneol, Terpineol, Fenchylalkohol), Ketonen (Campher), Oxyden (Cineol) und Phenoläthern (Methylchavicol) aus den im Terpentin enthaltenen Terpenen stattfindet. Teilweise vollzieht sich die Kienbildung wohl auch schon im lebenden Baume. Durch die Verwundung bilden sich in der Umgebung der Wundfläche eine große Anzahl von Harzgängen, die sich allmählich mit Harz verstopfen. Dieses Harz unterscheidet sich von dem sich absondernden Terpentin nur durch einen geringeren Ölgehalt. Durch die wiederholten Verwundungen wird schließlich der Teil des Stammes, der sich unterhalb der verwundeten Stellen befindet, vollständig von Harz durchtränkt. Bricht jetzt der Baum aus irgend einem Grunde (durch Windbruch oder infolge der Verwundungen), so bleibt das harzgesättigte Holz, „Light wood" genannt, bis zur Höhe der Zapfstellen, also etwa 10 bis 15 Fuß hoch stehen; sein Harzgehalt schützt vor dem Verfaulen, das die saftreichen Teile schnell ergreift.

Eine umfangreiche Literatur über den Harzgehalt der Nadelbäume bezieht sich zum allergrößten Teil auf das sog. „pathologische" Harz, das bei der Verletzung des Baumes herausquillt oder gebildet wird. C. G. Schwalbe[1]) hat Untersuchungen über das normale Harz des lebenden Baumes und das im geschlagenen Holz enthaltene Harz angestellt. Es wurde zunächst versucht, den Gehalt an Terpentinöl im gelagerten wie im frischen Holz durch Destillation des Ätherextrakts mit Wasserdampf zu ermitteln. Entgegen jeglicher Erwartung konnte Terpentinöl nicht im Destillat als besondere Ölschicht aufgefunden werden. Dieser Befund überraschte um so mehr, als es bekannt ist, daß man in der Natronzellstoff-Fabrikation aus dem mehrjährig gelagerten Holz nicht unerhebliche Mengen von Terpentinöl als Nebenprodukt gewinnt.

Wurde jedoch derartiges frisches Holz mit Ätznatronlösung unter Druck auf 170° erhitzt, so konnte Terpentinöl im abblasenden Dampfstrom leicht nachgewiesen werden. Für Fichte betrug die Terpentinölmenge im ganz frisch geschlagenen Holze 0,11 %, für Kiefer 0,8 %.

---

[1]) Zeitschr. f. Forst- u. Jagdwesen 47 (1915), 92.

Es zeigte sich ferner, daß Terpentinöl im Dampfstrom übergeht, wenn man das mit Äther ausgezogene Holz nochmals mit Natronlauge unter Druck erhitzt. Man wird demnach zu dem Schlusse gedrängt, daß das Terpentinöl im frischen Holz nur zu geringem Teil, im gelagerten Holz gar nicht als solches vorgebildet ist, sondern erst durch einen Spaltprozeß aus dem Holze entsteht, wenn hohe Temperatur von 170° etwa und Natronlauge als spaltendes Agens zur Anwendung gelangt.

Mit diesen Beobachtungen steht in guter Übereinstimmung, daß in der Zellstofftechnik Terpentinöl erst dann abgespalten werden kann, wenn die Kochgefäße den Höchstdruck von 6 bis 8 Atmosphären und damit auch die Höchsttemperatur von 170° erreicht haben, während doch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen Terpentinöl mit Wasserdampf übergehen müßte, wenn solches im Holze vorhanden wäre.

Unter den Begriff Holzterpentinöl fällt auch das Öl, das aus den verkienten Wurzelstümpfen der Kiefern, den sogenannten Stubben, durch Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln und darauf folgende Destillation mit Wasserdampf gewonnen wird. Es soll als „Stubbenextraktöl" bezeichnet werden.

Ferner sind die bei den verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Cellulose oder Holzzellstoff aus Coniferen abfallenden Öle, die als Sulfat- und Sulfitterpentinöl bekannt sind, zu den Holzterpentinölen zu rechnen. Während das im Holze ursprünglich enthaltene Öl durch den Sulfitprozeß stark verändert wird, überstehen die Terpene die Behandlung durch den Sulfatprozeß viel besser.

65. Amerikanisches Holzterpentinöl.

Gewinnung[1]. Schon im Jahre 1841 fing man an, das „Light wood", das übrigens sehr schwer ist und seinen Namen wohl der Verwendung zu Fackeln verdankt[2], zu verwerten, indem man es der trocknen Destillation unterwarf. Man hoffte auf eine

[1]) J. E. Teeple, Journ. Soc. chem. Industry 26 (1907), 811. — F. P. Veitch u. M. G. Donk, Wood turpentine, its production, refining, properties, and uses. U. S. Dept. of Agriculture, Bur. of Chemistry, Bulletin No. 144, 1911. — L. F. Hawley u. R. C. Palmer, U. S. Dept. of Agriculture, Forest Service Bull. 109. Washington 1912. — Hawley, Bull. 105. Washington 1913. — E. H. French u. J. J. R. Withrow, Journ. ind. eng. Chemistry 6 (1914), 148. — M. C. Whitaker u. J. S. Bates, Journ. ind. eng. Chemistry 6 (1914), 289. — C. M. Sherwood, Chem. and met. Eng. 25 (1921), 994. — Vgl. auch die z. T. etwas abweichenden Angaben von M. J. Riemersma, Chem.-Ztg. 51 (1927), 823.

[2]) „Light wood" entspricht also unsrer Bezeichnung Kienholz.

ebenso reichliche Ausbeute an Holzgeist, Essigsäure, Holzkohle, Gas und Teer, wie bei den Laubhölzern („Hard wood"); die Erfahrung lehrte aber, daß man sich in bezug auf die Ausbeuten an letztgenannten Produkten und zum Teil auch in ihrer Verwendbarkeit gründlich geirrt hatte. Verschiedene Modifikationen der Retorten, Änderungen der Apparatur und der Betriebsführung führten nicht zum Ziele, solange das Prinzip der Trockendestillation dem Verfahren zugrunde gelegt wurde. Mehr Erfolg hatten die schon zuerst 1865 ausgeführten, neuerdings wieder aufgenommenen Versuche, das Holz in Harzbädern zu erhitzen und Dampf einzublasen (Bath process), doch hatte das Verfahren den Nachteil hoher Kosten und der Feuersgefahr, außerdem blieben auch die Ausbeuten hinter den erwarteten zurück. Dann wandte man sich dem Hullschen Verfahren (1864) zu, bei dem das zerkleinerte Holz in stehenden Retorten von unten mit überhitztem Dampf destilliert wurde. In der Praxis hat sich aber herausgestellt, daß der heiße Dampf sofort einen Teil des Holzes verkohlte und somit eine teilweise Trockendestillation bewirkte, deren Produkte als Verunreinigungen des Terpentinöls mit übergehen, außerdem verwandte man nicht genügende Sorgfalt auf die gleichmäßige Überhitzung. Den meisten Erfolg versprach man sich von der Anwendung nicht überhitzten Dampfes (Steam process), die schon 1864 von Leffler zuerst angegeben, dann vergessen und neuerdings wieder von Krug der Vergessenheit entrissen wurde. Hierbei wird das Holzmaterial erst erschöpfend mit Dampf ausdestilliert, dann erst das Holz durch trockne Destillation oder sonstwie weiterverarbeitet. Großen Wert legt man bei den nach diesem Prinzip gebauten Anlagen auf den maschinellen Teil der Anlage, so z. B. die Füllung und Entleerung der Retorten, die richtige Dampfverteilung, die Bewegung des Holzes innerhalb der Retorte usw. Die Ausbeuten dieses Verfahrens betragen nach Teeple 6 bis 25 Gallonen Öl je „Cord"[1]) Holz, im Durchschnitt 12 bis 15 Gallonen.

Da nun bei der Dampfdestillation nicht nur das wertvolle Kolophonium, sondern auch ein Teil des Öls im Holze zurückbleibt, extrahiert man das bis auf Zündholzgröße zerkleinerte Material nach der Destillation mit Benzin oder Gasolin. Den

[1]) 1 cord (Klafter) ist ein Raummaß 8 × 4 × 4 Fuß = etwa 4000 lbs.

nach Abtreiben des Lösungsmittels erhaltenen Extrakt behandelt man mit Wasserdampf und erhält so die schwerer siedenden Anteile des Holzterpentinöls.

Das gesamte aus dem Holz erhaltene Öl wird nun rektifiziert und durch Fraktionieren werden die verschiedenen Handelsöle daraus hergestellt.

Im Jahre 1910 existierten in den Vereinigten Staaten 30 Anlagen, die sich mit der Destillation von Weichhölzern befaßten; in der Hauptsache wurden destilliert Holz von *Pinus palustris* Mill., daneben geringere Mengen von *P. ponderosa* Laws. und der Douglasfichte.

Inzwischen hat sich diese Industrie ganz bedeutend ausgebreitet. Sie ist neuerdings zu großen Konzernen zusammengeschlossen, z. B. die Gillican-Chipley-Company in New-Orleans (La.), die Hercules Powder Company, die Newport Company in Pensacola (Fla.) und die Acme Products Company Inc. in de Quincy (La.).

Erzeugt wurden in den Vereinigten Staaten im Jahre 1921 444766 Gall. und 1922 1858698 Gall. Holzterpentinöl [1]).

Ausgeführt wurden [2]): 1922: 494600, 1923: 393100, 1924: 561400 Gallonen, davon nach Deutschland: 1922: 58300, 1923: 9200, 1924: 82200 Gallonen.

Eigenschaften. Im Gegensatz zu den heute in den Verkehr kommenden, sehr gleichmäßig ausfallenden Holzterpentinölen zeigten die früher untersuchten oft sehr stark voneinander abweichendes Verhalten.

Ein bei einem Laboratoriumsversuch von W. H. Walker, E. W. Wiggins und E. C. Smith [3]) erhaltenes leichtes Öl („Clear oil") hatte das spez. Gewicht 0,865 bis 0,867; 80 % davon siedeten unter 163°; ein gelbes Öl siedete zwischen 200 und 214°. Nach Teeple [4]) liegt das spez. Gewicht des „Wood spirit of turpentine" bei etwa 0,865, das des „Pine oil" zwischen 0,935 und 0,947, der Siedebeginn bei 206 bis 210°; 75 % sollen zwischen 211 und 218° übergehen und 50 % zwischen 213 und 217°.

---

[1]) Oil Paint and Drug Reporter 104 (1923), Nr. 18, S. 44 D.

[2]) Bericht des amerikanischen Handelsamtes über die amerikanische Naval-Stores-Industrie und über die Lage dieser Industrie vor etwa 100 Jahren. Chem. Industrie 48 (1925), 704.

[3]) Chemical Engineer (Philadelphia) 3 (1905), 78.

[4]) Journ. Americ. chem. Soc. 30 (1908), 412 und Seventh International Congress of Applied Chemistry, London 1910. Section IV. A. 1, p. 54.

Die von Schimmel & Co. bis zum Jahre 1912 untersuchten Präparate von „Yellow pine oil" wichen in ihren Eigenschaften von den Zahlen Teeples mehr oder weniger ab. Die Dichte schwankte zwischen 0,941 und 0,954 bei 15°, die Drehung zwischen +6 und —5°. Eins dieser Öle hatte beispielsweise die Konstanten: $d_{15°}$ 0,946, α_D —0°54′, $n_{D20°}$ 1,48393, S. Z. 0,5, E. Z. 0,9, E. Z. nach Actlg. 186 (entsprechend 59,4 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$), löslich in 4 Vol. 60 %igen, 2 Vol. 70 %igen und 0,8 Vol. 80 %igen Alkohols. Bei einem andern Öle (mit dem die unter „Zusammensetzung" besprochene Untersuchung ausgeführt worden war) wurde beobachtet: $d_{15°}$ 0,9536, α_D —3°26′, $n_{D20°}$ 1,48537, S. Z. 0, E. Z. 14,2 (entsprechend 4,9 % Ester $C_{10}H_{17}OCOCH_3$), E. Z. nach Actlg. 161,4 (entsprechend 50,5 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$). Durch Acetylierung in Xylollösung wurde ein Gehalt von 58 % Alkohol bestimmt. Der Siedepunkt der Hauptmenge lag zwischen 190 und 220° (5 % gingen von 160 bis 190° über).

In der auf S. 142, Anm. 1 genannten Schrift von Veitch und Donk werden für das mit Dampf destillierte Holzterpentinöl folgende Konstanten aufgestellt: $d_{20°}$ 0,859 bis 0,915, $\alpha_{D20°}$ +16,5 bis +36,14°, $n_{D20°}$ 1,4673 bis 1,4755, Siedebeginn (unkorr.) 153 bis 177°, bis 170° übergehend 0 bis 95 %, bis 185° 20 bis 98 %, Jodzahl nach Wijs 300 bis 362, S. Z. 0,080 bis 0,312, V. Z. 1,06 bis 8,75, Kolorimeterzahl (Lovibond) für gelb 0,5 bis 10,0, für rot 0,2 bis 1,4.

Gegenwärtig kommen hauptsächlich zwei Sorten Holzterpentinöl in den Handel.

1. Die niedrig siedenden, durchweg aus Terpenen bestehenden Anteile, die als „Wood spirits of turpentine" oder auch nur als „Turpentine" bezeichnet werden. Sie werden aus dem Rohöl („Crude turps") so herausfraktioniert, daß ihre Konstanten denen des Balsamterpentinöls entsprechen.

$d_{15°}$ 0,862 bis 0,866; $n_{D20°}$ 1,467 bis 1,469. Siedetemperatur 150 bis 157°, unter 170° sollen mindestens 90 % übergehen; Polymerisations-Rückstand (siehe weiter unten) höchstens 2 %; Brechungsindex dieses Rückstands nicht kleiner als 1,490.

2. Von „Pine oil" gibt es zwei Qualitäten: das strohgelbe „Yellow pine oil" und das wasserhelle „Water-white oil".

Für das gewöhnliche gelbe Öl werden folgende Eigenschaften angegeben: $d_{15°}$ 0,932 bis 0,938, $n_{D20°}$ 1,479 bis 1,4810. Bei der Destillation soll unter 185° nichts, von 190 bis 220° (760 mm) mindestens 90 %, bis 225° 95 % übergehen. Bei der umstehend beschriebenen Polymerisationsprobe soll der Rückstand nicht mehr als 5 % betragen, dessen Brechungsindex nicht niedriger als 1,500 sein soll.

Die wasserhelle Qualität unterscheidet sich durch Farblosigkeit und das etwas niedrigere spezifische Gewicht 0,930 bis 0,933 von der gelben.

Für die Ausführung der Polymerisationsprobe gibt die General Naval Stores Company in New York[1]), die auch eine Beschreibung des in Amerika üblichen Analysengangs veröffentlicht, folgende Vorschrift:

„Man bringt 20 ccm von 38/N-Schwefelsäure (enthaltend 100,92 % H_2SO_4) in einen enghalsigen, graduierten Kolben (Cassiakölbchen!), verschließt und kühlt in Eiswasser. Danach fügt man langsam mit einer Pipette 5 ccm von dem zu prüfenden Pine Oil hinzu, mischt und erwärmt derart, daß die Temperatur nicht über 60° C steigt. Wenn sich die Mischung beim Schütteln nicht weiter erwärmt, wird gründlich umgerührt, mindestens 10 Minuten im Wasserbad auf 60 bis 65° C erhitzt, wobei zu beachten ist, daß der Inhalt gut gemischt bleibt. Nach Zufügung des Pine Oils darf der Kolben nicht verschlossen werden. Man läßt auf Zimmertemperatur abkühlen, füllt mit konzentrierter Schwefelsäure nach, bis das nicht polymerisierte Öl in den engen, graduierten Hals steigt, und läßt danach den Kolben leicht verschlossen 12 Stunden lang stehen. Der Prozentgehalt an Unpolymerisiertem wird abgelesen und dessen Brechungsindex bestimmt. Es ist zur Erzielung guter Ergebnisse wichtig, die Konzentration der Säure, Temperatur und Zeitdauer des Prozesses, sowie gründliche Mischung einzuhalten."

Zusammensetzung. Walker, Wiggins und Smith[2]), die zuerst das Holzterpentinöl untersuchten, schlossen aus der Bildung eines bei 50° schmelzenden Chlorhydrats, das sie beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die von 209 bis 211° siedende Fraktion erhielten, auf die Gegenwart von Terpineol. Teeple brachte den Beweis hierfür, indem er den Alkohol in Terpinhydrat (Smp. 118°) Terpineolnitrosochlorid (Smp. 101 bis 103°) und Terpineolnitrolpiperidid (Smp. 158 bis 159°) überführte.

Durch eine im Laboratorium von Schimmel & Co.[3]) ausgeführte Untersuchung wurde dargetan, daß das Öl außer Terpineol noch eine Reihe andrer, zum Teil in Abieteenölen bisher noch nicht beobachteter Bestandteile enthält.

Als Untersuchungsmaterial diente das Öl, dessen Konstanten auf Seite 144 unter „Eigenschaften" aufgeführt sind. Beim Fraktionieren schied sich l-α-Terpineol als fester Körper ab (Smp. 35°; $[\alpha]_D$ — 4°40′ in 25 %iger alkoholischer Lösung; Smp. des Phenylurethans 111 bis 113°).

In der ersten Fraktion vom Sdp. 156 bis 160° (α_D + 10°20′) wurden nachgewiesen: α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 105 bis 107°; Nitrolbenzylamin, Smp. 123°), β-Pinen (Oxydation zu Nopinsäure) und Camphen (das durch Hydratisierung nach Bertram und Walbaum entstandene Isoborneol hatte den Smp. 208 bis 209°).

---

[1]) Vertreter für Deutschland: Charles Göthberg, Hamburg, Hüxter 15/16.

[2]) *Loc. cit.*

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 102.

Die Fraktionen vom Sdp. 170 bis 180° (α_D — 12° 55′) bestanden in der Hauptsache aus l-Limonen und Dipenten. (Dipentenchlorhydrat, Smp. 48°; Tetrabromid, Smp. 122 bis 123°). Das aus der Fraktion vom Sdp. 175 bis 177° erhaltene Tetrabromid war ein Gemisch von Limonen- und Dipententetrabromid, die sich durch fraktionierte Kristallisation trennen ließen, und zwar bestand der bei 103 bis 106° schmelzende Anteil aus dem aktiven Tetrabromid (Limonentetrabromid), der schwerer lösliche Teil schmolz bei 120 bis 123° und war Dipententetrabromid.

Die Fraktionen vom Sdp. 174 bis 180° enthielten noch Cineol, das durch Schütteln mit Resorcinlösung in die Cineol-Resorcinverbindung übergeführt wurde. Das daraus abgeschiedene Cineol wurde durch die Jodolverbindung vom Smp. 110 bis 112° nachgewiesen.

In den Fraktionen vom Sdp. 178 bis 180° war eine kleine Menge γ-Terpinen enthalten. Der bei der Oxydation mit Permanganat entstandene Erythrit schmolz bei 232 bis 235°.

Bei den Versuchen, weitere Bestandteile kennen zu lernen, erwies sich die Anwesenheit von α-Terpineol als störend. Es wurde deshalb durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure in Terpinhydrat übergeführt und durch Destillation mit Wasserdampf von den andern Bestandteilen getrennt und das so erhaltene Öl wiederholt fraktioniert. So gelang es, neben Borneol noch Methylchavicol, einen bisher in den Ölen aus *Pinus*-Arten noch nicht beobachteten Körper, zu isolieren.

Die Rückstände der Kohlenwasserstoff-Fraktionen enthielten größere Mengen Borneol (Borneolphthalestersäure, Smp. 164°). Die Fraktionen vom Sdp. 210 bis 215° wurden mit 100 %iger Ameisensäure zur Entfernung von Terpineol eine Stunde lang gekocht und das durch Fraktionieren gereinigte Formiat des Borneols mit Kali verseift. Das sich in fester Form ausscheidende Borneol hatte, aus Petroläther umkristallisiert, den Schmelzpunkt 204° und war linksdrehend (Phenylurethan, Smp. 137 bis 139°; das Semicarbazon des durch Oxydation mit Chromsäure erhaltenen Camphers schmolz bei 237°).

In denselben Fraktionen, die Borneol enthielten, fand sich auch Methylchavicol. Nach Entfernung des Borneols mit Hilfe der Phthalestersäure siedete das rohe Methylchavicol ($d_{15°}$ 0,9710; α_D — 0° 27′; $n_{D20°}$ 1,51726) zwischen 73 und 74° (4 bis 5 mm) und bei 215° (758 mm). Bei der Oxydation mit Permanganat entstand Homoanissäure (Smp. 83 bis 84°) und Anissäure (Smp. 183 bis 184°). Durch Kochen mit alkoholischem Kali wurde Anethol (Sdp. 230 bis 233°; Smp. über 15°) erhalten.

Die jetzt folgenden Fraktionen besaßen einen muffigen, modrigen Geruch. Sie bestanden zum größten Teil aus dl-Fenchylalkohol. Fenchon war nicht nachweisbar, dagegen wurde aus Fraktionen, aus denen der Fenchylalkohol entfernt war, mit Hilfe von Semicarbazidchlorhydrat in kleiner Menge ein Semicarbazon vom Smp. 233 bis 235° erhalten, das mit Camphersemicarbazon identisch war. Campher findet sich also nur in Spuren in dem Öle.

Der Nachweis des dl-Fenchylalkohols (Sdp. 201 bis 204°; Smp. 33 bis 35°, bei schnellem Erwärmen 37 bis 38°) geschah durch die Phthalestersäure (Smp. 142 bis 143°). Das durch Oxydation mit Chromsäure aus dem Alkohol entstandene Keton (Sdp. 192 bis 193° bzw. 193 bis 194°; $d_{15°}$ 0,9501; $n_{D20°}$ 1,47021) war dl-Fenchon. (Oxim, Smp. bei schnellem Erwärmen 159 bis 160°).

Durch diese Untersuchung ist festgestellt worden, daß neben l-α-Terpineol im „Yellow pine oil" vorkommen: α- und β-Pinen, Camphen, l-Limonen, Dipenten, γ-Terpinen, Cineol, dl-Fenchylalkohol, Campher, l-Borneol und Methylchavicol. Cineol, Fenchylalkohol, Campher und Methylchavicol sind zum ersten Male als Bestandteile eines Öls der Abieteen aufgefunden worden[1]).

Interessant ist eine Beobachtung von Hawley und Palmer[2]), aus der hervorgeht, daß das Dipenten schon im Holz anwesend ist und sich nicht erst während der Destillation bildet. Um die Möglichkeit der Umwandlung von Pinen in Dipenten zu studieren, wurde ausdestilliertes Sägemehl mit 1,175 % Terpentin (gum turpentine) vermischt und sowohl bei gewöhnlichem, als auch bei erhöhtem Druck mit Dampf destilliert. Das dabei erhaltene ätherische Öl enthält kein Dipenten. Im Holzterpentinöl aber ließ sich dieses Terpen durch das Tetrabromid vom Smp. 125 bis 126° nachweisen.

Weitere Bestandteile des Pine oils sind nach O. Zeitschel und H. Schmidt[3]) Verbenon, durch Ausschütteln mit neutraler Sulfitlösung erhalten, und trans-Dihydro-α-terpineol, was deshalb bemerkenswert ist, weil bis dahin ein hydriertes Terpineol in ätherischen Ölen noch nicht aufgefunden worden war.

Aus den Abfallprodukten, die bei der betriebsmäßigen Verarbeitung dieses Holzterpentinöls auf Terpineol über das Terpinhydrat hinweg in großen Mengen erhalten werden, isolierten die Verfasser eine halb aus alkoholischen und halb aus nichtalkoholischen Anteilen bestehende Fraktion mit den Siedegrenzen 205 bis 220°. Die vorhandenen Alkohole ließen sich aus der Fraktion gewinnen, indem man sie in die schwer flüchtigen Borsäure-Ester überführte, die indifferenten Anteile abdestillierte und dann die Borate verseifte[4]). Von dem Alkoholgemisch trennte man durch weitere Behandlung mit entsprechend dosierten Mengen Borsäure die am besten reagierenden sekundären Alkohole (Borneol und Fenchylalkohol) ab, so daß schließlich die tertiären Alkohole Terpineol und Dihydroterpineol übrig blieben. Letztere behandelte man mit kalter Kaliumpermanganatlösung, wobei sich das Dihydro-α-terpineol als beständig erwies und durch Abblasen mit Dampf aus dem Manganschlamm rein (Smp. + 35°; Sdp. 209° [750 mm]; $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,9010; $\alpha_D \pm 0$; n_{D20° 1,4630; Phenylurethan, Smp. 117 bis 118°) erhalten wurde.

---

[1]) In der Broschüre: „Newport und Acme Pine Oil" werden außer den genannten Verbindungen noch Terpinolen und β-Terpineol als Bestandteile des Pine oils aufgeführt. Über den Nachweis fehlen Angaben.

[2]) U. S. Dept. Agriculture, Forest Service Bull. 109, S. 25. Washington 1912.

[3]) Berl. Berichte 60 (1927), 1372.

[4]) Anton Deppe Söhne u. O. Zeitschel, D.R.P. 444640. Verfahren zur Abtrennung von Alkoholen und Phenolen aus Gemischen. Chem. Zentralbl. 1927, II. 504.

66, 67, 68. Holzterpentinöle aus einzelnen nordamerikanischen Kiefernarten.

Während gewöhnlich bei Verarbeitung der Hölzer die einzelnen *Pinus*-Arten nicht auseinander gehalten werden, sind von M. Adam[1]) die Holzterpentinöle einiger im Westen der Vereinigten Staaten vorkommender Kiefern getrennt hergestellt und untersucht worden.

Das Holzterpentinöl von *Pinus monophylla* Torr. zeigte nach der Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf folgende Eigenschaften: d_{15° 0,9702, α_{D20° + 21,15°, n_{D15° 1,4771. In einer Fraktion vom Sdp. 50 bis 60° (15 mm) (d_{15° 0,8691; α_{D20° + 29,76°; n_{D15° 1,4693), die 77,9 % des Öls betrug, wurde α-Pinen gefunden; Sdp. 155 bis 156°; Nitrosochlorid, Smp. 103°; Nitrolpiperidid, Smp. 118°. β-Pinen bestimmt nachzuweisen war nicht möglich, es wurde nur eine geringe Menge eines anscheinend mit nopinsaurem Natrium identischen Salzes erhalten. Aus dem Anteil vom Sdp. 80 bis 135° (15 mm) (d_{15° 0,8982; n_{D15° 1,4856) wurde durch Einleiten von Salzsäuregas Cadinenchlorhydrat dargestellt, woraus der Autor auf die Anwesenheit von Cadinen im ursprünglichen Öl schließt. Es geht aus dem oben Gesagten hervor, daß das Holzterpentinöl von *Pinus monophylla* große Übereinstimmung in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem aus dem Terpentin desselben Baums destillierten Öl zeigt[2]).

Bei der Untersuchung des Holzterpentinöls von *Pinus Jeffreyi* Murr. wurde besonderer Wert auf die botanische Bestimmung des Holzes gelegt, denn *Pinus monophylla* und *P. Jeffreyi* sind schwer zu unterscheiden; viele Autoren betrachten *P. Jeffreyi* als eine Varietät von *P. monophylla,* auch sollen Übergangsformen bekannt sein. Da die chemische Zusammensetzung der Öle der beiden Kiefern recht verschieden ist, wäre eine Untersuchung des Öls einer Übergangsform sehr wünschenswert. 90 bis 95 % des Holzterpentinöls von *Pinus Jeffreyi* bestanden aus n-Heptan (Sdp. 99 bis 100,5°; d_{15° 0,6877; $\alpha_D \pm 0$; n_{D20° 1,3890). Vielleicht sind auch Limonen und Decylaldehyd in dem Öl vorhanden, die verfügbare Menge war aber so gering, daß sie nicht weiter untersucht werden konnte. Auch in diesem Falle zeigen Holz- und Balsamterpentinöl ähnliche Eigenschaften und Zusammensetzung.

Das Holzterpentinöl von *Pinus ponderosa* hatte den charakteristischen Geruch des Holzes dieser Kiefer. d_{15° 0,8626; α_D — 13,15°; n_D 1,4727. Das Öl enthielt α-Pinen (Nitrolpiperidid, Smp. 118°), β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 125°) und Limonen (Tetrabromid). β-Pinen bildet den Hauptbestandteil dieses Öls.

69. Deutsches Kiefernwurzelöl.

a) Wasserdampfdestillat. Über ein Öl, das durch Wasserdampfdestillation aus zerkleinerten Kiefernstubben von *Pinus*

---

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry 7 (1915), 957.

[2]) Siehe S. 138.

silvestris L. im Jahre 1918 gewonnen war, berichten Schimmel & Co.[1]). Die physikalischen Eigenschaften des Öls waren: d_{15° 0,8599, $\alpha_D + 22^\circ 43'$, n_{D20° 1,46993, löslich in 7 Vol. 90 %igen Alkohols.

Nach dieser Untersuchung besteht das Öl der Stubben der Weißkiefer zu 35 bis 40 % aus d-α-Pinen und β-Pinen (überwiegend β-Pinen) und zu 40 bis 50 % aus Δ^3-Caren. Sauerstoffhaltige Verbindungen können höchstens wenige Prozent des Öls ausmachen, das sich dadurch ganz wesentlich vom amerikanischen Pine-Öl, ebenfalls einem Wurzelholz-Destillat, unterscheidet.

α-Pinen. Die Anteile vom Sdp. 155 bis 157,5° ($\alpha_D + 44^\circ 26'$) gaben mit Amylnitrit und Salzsäure — in geringer Menge, wie man es bei stark aktivem Pinen gewohnt ist — Pinennitrosochlorid vom Smp. 103°; die aus dem Nitrosochlorid mit Benzylamin erhaltene Verbindung schmolz bei 123 bis 124°.

Die Prüfung einer Fraktion vom Sdp. 158 bis 161° (d_{15° 0,8627; $\alpha_D + 33^\circ 39'$) auf Camphen durch Hydratisierung zu Isoborneol fiel negativ aus.

β-Pinen wurde in einer Fraktion vom Sdp. 163 bis 167° (α_{15° 0,8636; $\alpha_D + 25^\circ 2'$) angetroffen; die Oxydation mit Permanganat in Gegenwart von Alkali ergab Nopinsäure vom Smp. 125 bis 126°.

Δ^3-Caren. Das neue Terpen bildete den Hauptbestandteil des Öls und ließ sich glatt in Anteilen mit folgenden Eigenschaften nachweisen:

Sdp. 171 bis 172°, d_{15° 0,8672, $\alpha_D + 14^\circ 7'$, n_{D20° 1,47446
Sdp. 172 bis 173°, d_{15° 0,8677, $\alpha_D + 13^\circ 31'$, n_{D20° 1,47495.

Es hat einen eigentümlichen, etwas süßlichen, an Latschenkiefernöl erinnernden Geruch. Die Lösung in Essigsäureanhydrid wurde von einem Tropfen konz. Schwefelsäure vorübergehend grün gefärbt. Mit Amylnitrit und Salpetersäure lieferten die Fraktionen ein Nitrosat vom Zersetzungspunkt 142° (Simonsen gibt 147,5° an). Beim Einleiten gasförmiger Salzsäure entstand Sylvestrendichlorhydrat vom Smp. 72°, in dessen Mutterlauge anscheinend auch das Dichlorhydrat des Dipentens enthalten war. Der aus dem Chlorhydrat durch Kochen mit Anilin gewonnene Kohlen-

---

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. 1928, 100.

wasserstoff sott bei 178 bis 182° und gab in Essigsäureanhydrid auf Zusatz von konz. Schwefelsäure die bekannte blaue Färbung, war also ohne Frage Sylvestren.

Prüfungen der zwischen 176 und 183° siedenden Ölanteile auf α-Terpinen mit Hilfe der Nitrositreaktion und auf γ-Terpinen durch Permanganat-Oxydation waren ohne Erfolg.

Eine Untersuchung des Terpentinöls aus Kiefern-Wurzelstöcken vom Solling (Uslar) führten H. Wienhaus und H. Schmidt[1]) im Jahre 1922 aus. Die Fraktionen siedeten von 158 bis 180° und zeigten $\alpha_D + 17° 35'$ bis $+ 5° 57'$. In diesem Falle ließ sich etwas Camphen durch Bildung von Isoborneol aus der Fraktion 162 bis 164° nachweisen. Auch hier trat der Gehalt an α-Pinen hinter dem des β-Pinens stark zurück.

b) Stubbenextraktöl. Die Gewinnung des Extraktes geschah in der im folgenden bei dem Ungarischen Kiefernwurzelöl beschriebenen Weise. Das aus dem Extrakt durch Wasserdampfdestillation erhaltene kienig riechende Öl hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8858, $\alpha_D + 13° 50'$, $n_{D20°}$ 1,47975, löslich in 4 Vol. 90 %igen Alkohols[2]).

Über ein von F. W. Semmler und H. v. Schiller untersuchtes deutsches Kiefernwurzelöl siehe unter Kienöle, S. 162.

70. Österreich-Ungarisches Kiefernwurzelöl.

Stubbenextraktöl. Während des Weltkrieges sind die großen Waldbestände der österreich-ungarischen Monarchie zur Gewinnung von Terpentinprodukten in größerem Maßstabe ausgenutzt worden. Obwohl nicht festzustellen war, ob die damaligen Anlagen heute noch im Betrieb sind, so sei hier auf das Verfahren, das sich gut bewährt haben soll, wie aus den Beschreibungen von G. Austerweil[3]) hervorgeht, kurz eingegangen.

Zur Extraktion wird als Lösungsmittel Benzol gebraucht, vereinzelt auch Trichloräthylen. Bevor man das zerkleinerte Holz extrahiert, wird es mittels Dampf oder mit Vakuum und Dampf von Terpentinöl befreit. Das so be-

[1]) Dissertation von Harry Schmidt, Göttingen 1925.

[2]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[3]) Chem.-Ztg. 41 (1917) 233. — G. Austerweil und J. Roth, Gewinnung und Verarbeitung von Harz und Harzprodukten. München und Berlin 1917.

handelte Holzklein gibt als Extrakt ein zähflüssiges Harz, das aus etwa 90 % Kolophonium und 10 % eines terpentinölartigen Produkts besteht, in dem aber die Terpenalkohole überwiegen. Der Extrakt kommt flüssig geschmolzen in einen Vakuumdestillationsapparat, in dem mittels Dampf und Vakuum diese 10 % flüchtigen Bestandteile entfernt werden; diese Operation ist die schwierigste des ganzen Verfahrens. Die flüchtigen Bestandteile werden mit dem mit Dampf destillierten Öl aus dem Holzklein vereinigt und kommen als Holzterpentinöl in den Handel.

Die Extraktion der Wurzelstöcke erfolgt auf zweierlei Weise: 1. Entweder wird nach den Zerkleinerungen, aber vor der Extraktion das flüchtige Terpentinöl aus dem Holz mit Wasserdampf ausgetrieben und das Holz nachher extrahiert, oder es wird 2. das Holz direkt mit flüchtigen Lösungsmitteln extrahiert. Wird nach dem Verfahren 1. gearbeitet, so wird mit einer Ausbeute von $^3/_4$ bis $1^1/_2$ % bei der Weißföhre (*Pinus silvestris* L.) und $1^1/_4$ bis $2^1/_2$ % bei der Schwarzföhre (*P. nigra* Lk.) ein fast normales Terpentinöl von leichtgelblicher Farbe und vom spezifischen Gewicht 0,876 bis 0,879 bei 15° gewonnen, das einen etwas muffigen, von Fenchylalkohol stammenden Geruchsanflug besitzt. Nach einmaliger Rektifikation erhält man ein wasserklares Produkt vom spezifischen Gewicht 0,861 bis 0,867, das außer Pinen noch Camphen und Dipenten, ferner geringe Mengen Terpineol und Fenchylalkohol enthält. Sein ganzer Unterschied gegenüber dem amerikanischen Terpentinöl ist, daß es mehr hochsiedende Anteile hat als dieses, d. h. daß der Teil, der über 160° übergeht, etwas größer ist als beim gewöhnlichen Terpentinöl.

Ein springhartes Kolophonium kann aus dem Stockholz nur schwer erzeugt werden, weil sich außer den normalen leichtflüchtigen Terpenen im Stockholz große Mengen hochsiedender, schwerer flüchtiger Terpenalkohole befinden, zu denen sich noch oxydierte Terpene gesellen, die aus den vorhandenen, normalen Terpenen bei der Zerkleinerung des Holzes zur Extraktion infolge der großen Kontaktoberfläche mit Luftsauerstoff und der Temperaturerhöhung entstanden sind. Diese hochsiedenden, an sich schwerflüchtigen Produkte werden von der Abietinsäure äußerst zäh zurückgehalten und können nur nach sehr langer Destillation abgetrieben werden. Bei 164° und etwa 90 mm Druck ergaben sich aus dem Rohharz Produkte, die zwischen 190 und 230° siedeten und außer etwas Cineol, Pinol und Fenchylalkohol, Terpineol enthielten, das durch sein Nitrosochlorid nachgewiesen werden konnte. Das so gewonnene Öl vom spez. Gewicht 0,934 bis 0,937 besteht hauptsächlich aus Terpineol und entspricht dem in Amerika unter dem Namen „Pine Oil“ handelsüblichen Produkt.

Drei Muster von Holzterpentinöl, das mit Dampf aus den Wurzeln und Stämmen der in der Krim wachsenden Kiefer[1]) gewonnen worden war, zeigten nach B. N. Rutowski,

[1]) Um welche Art es sich handelt, konnte nicht ermittelt werden.

I. W. Winogradowa und A. P. Kondratski[1]) folgende Konstanten:

	$d_{4^\circ}^{20^\circ}$	α_D	n_{D20°	S. Z.	E. Z.	E. Z. n. A.	Destillat bis 160°
Rohes Öl . . .	0,8662	— 7,55°	1,4655	0,3	5,32	17,14	89 %
„ „ . . .	0,8665	— 8,36°	1,4656	0,55	8,12	23,58	87,7 %
Rekt. Öl. . . .	0,8617	— 7,5°	1,4653	0,25	4,36	19,39	90 %

71. Öl von Fokiena Hodginsii.

Aus dem Holz von *Fokiena Hodginsii* Henry et Th., einer in Fokien, in Tongkin und im Süden Annams vorkommenden Conifere, gewann Gardies[2]) durch Destillation ein sehr angenehm nach Terpineol und Cedernöl riechendes Öl mit folgenden Eigenschaften: d_{20° 0,913, α + 13°, n_{D20° 1,4937, S. Z. 0, E. Z. 23,14, Estergehalt 8,10 %, E. Z. nach Actlg. 188,34, freier Alkohol 41,42 %, löslich in 3,5 Vol. 70 %igen Alkohols.

Eine genaue botanische Beschreibung von *Fokiena*[3]) *Hodginsii* = *Cupressus Hodginsii* Dunn = *F. Kawai* B. Hayata wird von F. Gagnepain[2]) gegeben. In Annam ist das Holz unter dem Namen *Pe-mou, Peh-mou* und *To hap huong* bekannt.

72. Sulfatholzterpentinöl.

Gewinnung. Die Herstellung von Natron- oder Sulfatzellstoff geschieht in der Weise, daß man Holz (oder Stroh) mit Natron- oder Schwefelnatriumlauge unter Druck kocht. Der Verlust an Natron wird durch Zugabe von Natriumsulfat gedeckt, nachher wird ausgelaugt und mit gebranntem Kalk kaustifiziert. Das Natriumsulfat geht dabei zum Teil in Schwefelnatrium über, das in gleicher Weise auf die Faser wirkt wie die Natronlauge; deshalb wird das Verfahren auch Sulfatverfahren und die auf diese Weise gewonnene Cellulose „Sulfatzellstoff" genannt. Als Nebenprodukt erhält man ein terpentinölähnliches Erzeugnis, das den harzreichen Teilen des Holzes entstammt. Dieses Sulfatholzterpentinöl wird nach Beendigung des Kochens von den Wasserdämpfen mitgerissen und außerhalb des Kochers kondensiert. Das Natronverfahren hat vor dem Sulfitverfahren (s. S. 155) den

[1]) Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut, Moskau **1925**, Heft 11, S. 86.

[2]) Parfum. moderne **15** (1922), 110.

[3]) Nach Engler-Gilg, Syllabus der Pflanzenfamilien, heißt der Baum Fokienia.

Vorzug, die Verarbeitung von harzreichem Holz (Nadelholz) zu gestatten.

Auf eine Tonne Cellulose erhält man aus Fichtenholz 1[1]) bis 2[2]) kg, aus Kiefernholz bis 10[1])[2]) kg Öl, das in Schweden als „Tallolja"[3]) bezeichnet wird. Es hat in rohem Zustand einen abscheulichen Geruch, der von den Merkaptanen und anderen organischen Schwefelverbindungen, z. B. Methylsulfid, herrührt. Damit es als Ersatz für gewöhnliches Terpentinöl Verwendung finden kann, müssen diese Stoffe möglichst vollständig entfernt werden, wofür verschiedene Verfahren patentiert[4]) worden sind.

Eigenschaften. Ein sehr unvollkommen gereinigtes, mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekochtes, mit Wasser gewaschenes und mit überhitztem Dampf (360°) im gelinden Vakuum destilliertes Öl hatte die Konstanten $d_{4°}^{15°}$ 0,987 bis 1,001, S. Z. 146 bis 161,5 und enthielt 12 bis 19 % indifferente Substanz, 34 bis 53 % Harzsäuren und 29 bis 51 % Fettsäuren[3]).

Halse und Dedichen[1]) behandelten ein rohes, sehr unangenehm nach Merkaptan riechendes Öl mit einer alkoholischen Sublimatlösung und destillierten es sodann in üblicher Weise mit Wasserdampf. Dabei hinterblieb ein dickflüssiger, brauner Rückstand, der etwa 8 % des rohen Öls ausmachte und hauptsächlich aus den gewöhnlichen, harzähnlichen Oxydationsprodukten der Terpentinöle bestand.

Das gereinigte Öl war farblos und klar; es roch nach frischem Holz, war aber im übrigen dem Balsamterpentinöl sehr ähnlich. Von Konstanten wurden ermittelt: $d_{15°}$ 0,8657 und 0,8641, $\alpha_{D20°}$ + 17,05 und + 18,55°, $n_{D20°}$ 1,47151 und 1,47270. Das Öl löste sich in 5,5 Vol. 90 %igen, 25 Vol. 80 %igen und 70 Vol. 70 %igen Alkohols. Es siedete hauptsächlich zwischen 154 bis 155° und 167 bis 168°.

[1]) O. M. Halse u. H. Dedichen, Berl. Berichte 50 (1917), 623.

[2]) E. Hägglund, Zeitschr. f. angew. Chemie 41 (1928), 11.

[3]) H. Sandquist, ebenda 35 (1922), 531.

[4]) L. Schmidt D. R. P. 340126 (Natriumsuperoxyd). — A. W. Arldt D. R. P. 358049, 358050 (Metalloxyde). — Anglo-Russian Turpentine Company Ltd. D. R. P. 370093 (Metalle). — E. Schering u. H. Emde D. R. P. 374159 (Persäuren). — Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering Schwed. P. 56056 (Hypochlorit). — Armour, Larrabee u. Witzel Can. P. 244267. — L. Kalb D. R. P. 433193 (Alkali).

Nach den für die Vereinigten Staaten geltenden Normen[1]) ist Sulfatholzterpentinöl („Sulfate wood turpentine") ein Holzterpentinöl, das beim Kochen von harzhaltigem Holz nach dem Sulfatverfahren erhalten wird und nachfolgend derart gereinigt ist, daß es einen charakteristischen aber nicht unangenehmen Geruch besitzt, nicht mehr als 0,02 % Schwefel enthält und einen blanken Kupferstreifen nach einhalbstündigem Kochen nicht dunkel färbt.

Zusammensetzung. Das Sulfatholzterpentinöl besteht nach Halse und Dedichen[2]) in der Hauptsache aus d-α-Pinen (Oxydation zu Pinonsäure; Semicarbazon, Smp. 203°). Der Nachweis von β-Pinen gelang durch Darstellung der Nopinsäure, Smp. 123°; es ist in diesem Öl in rechtsdrehender Form vorhanden, während es bis jetzt nur als linksdrehendes Produkt bekannt war. Ob das β-Pinen sich schon als rechtsdrehend im Holz vorfindet, oder ob es aus l-β-Pinen infolge der Vorgänge beim Sulfat-Cellulose-Prozeß entstanden ist, ist noch nicht entschieden. Wahrscheinlich kommt in dem Öl auch Dipenten vor.

Merkwürdig ist, daß α-Pinen, das sonst nicht zu den stabilsten Terpenen gehört, das langwierige Erhitzen in den Kochern bei dem Sulfatverfahren gut übersteht, während es bei dem Sulfit-Cellulose-Prozeß in das beständigere p-Cymol übergeführt wird.

Nach Aschan[3]) enthält das Sulfatholzterpentinöl sowohl Δ^3-Caren (Isodipren) als auch Δ^4-Caren (Pinonen).

Aus der Schwarzlauge der Sulfatcellulosefabrikation haben O. Aschan und K. E. Ekholm[4]) eine neue Harzsäure, die Pinabietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$, isoliert. Sie kristallisiert in glänzenden Nadeln (Smp. 176 bis 178°) und gibt, in Chloroform und Essigsäureanhydrid gelöst, mit wenig konzentrierter Schwefelsäure eine purpurrote Färbung, die durch Violett und Blau in Schwarz übergeht.

73. Sulfitholzterpentinöl.

Gewinnung. Bei der Celluloseherstellung mit Hilfe des Sulfitverfahrens wird zerkleinertes Holz von Fichte und Kiefer in geschlossenen eisernen Gefäßen unter Druck von mehreren Atmosphären mit Calciumbisulfitlauge bei Gegenwart von freier

[1]) Chem. Industrie **50** (1927), 670.

[2]) *Loc. cit.*

[3]) Svensk Kem. Tidskr. **39** (1927), 165; Chem. Zentralbl. **1927**, II. 2057. — Liebigs Annalen **461** (1928), 1.

[4]) Finska Kemistsamfundets Meddelanden; Chem. Zentralbl. **1919**, I. 285. — O. Aschan, Liebigs Annalen **424** (1921), 117.

schwefliger Säure erhitzt. Nach Beendigung der Kochung werden die noch unverbrauchten Schwefeldioxyd-Gase durch einen Kühler geleitet, wobei neben Schwefeldioxyd Wasserdampf, Acetaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Aceton, Methylalkohol, Furfurol und ein ätherisches Öl kondensiert werden[1]). Dieses Öl, das auch „Norwegisches“[2]) oder „Finnisches“[3]) oder „Spruce-Terpentinöl“[4]) genannt wird, bezeichnet man am besten mit „Sulfitholzterpentinöl“ oder weniger genau als „Sulfitterpentinöl“. Davon werden auf 1 Tonne Zellstoff 0,35 kg und mehr gewonnen.

Die jährlich von diesem Öl abfallenden Mengen sind ziemlich bedeutend, für die Vereinigten Staaten schätzte sie Schorger[5]) im Jahre 1918 auf 750000 Gallonen, während gegenwärtig dort 850000 und in Kanada 500000 Gallonen[6]) gewonnen werden können. Die Produktion der skandinavischen Länder beträgt etwa 300000 kg[7]).

Eigenschaften[1])[2]). Das Rohöl ist eine etwas grün fluorescierende, gelbbraune Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,878 bis 0,892, die von 150 bis 210° siedet. Es enthält 80 bis 85 % reines p-Cymol und 15 bis 20 % harzartige Stoffe, außerdem kleine Mengen organischer, übelriechender Schwefelverbindungen, die sich beim Stehen als rotbraune Substanz abscheiden, und Fettsäuren. Die Reinigung erfolgt nach Neutralisation mit ungelöschtem Kalk durch Destillation mit Wasserdampf und gegebenenfalls durch fraktionierte Destillation. Nach B. R. Armour[8]) schüttelt man die zwischen 154 und 200° übergehenden Anteile kräftig mit Luft und Calciumchloridlösung. Hierauf wird das Gemisch noch eine halbe Stunde mit Walkererde, Kieselgallerte oder Kohle geschüttelt, durch eine Filterpresse filtriert und dekantiert. Wenn nötig, trocknet man das erhaltene Öl über Kalk oder Calciumchlorid.

Das gereinigte Öl ist beinahe farblos; $d_{15°}$ 0,862 bis 0,875; α_D 0 bis +2°. Es siedet in der Hauptsache zwischen 176 bis 180°.

[1]) Z. Kertész, Chem.-Ztg. 40 (1916), 945.
[2]) H. W. Fosse, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 25 (1915), 303.
[3]) O. Aschan, Chem.-Ztg. 40 (1916), 235; Chem. Zentralbl. 1919, I. 284.
[4]) A. S. Wheeler, Journ. ind. eng. Chemistry 10 (1918), 359.
[5]) A. W. Schorger, ebenda 258.
[6]) Groggins, Chem. and met. Eng. 34 (1927), 291.
[7]) Morgenblatt der Frankf. Zeitung vom 22. 4. 1917, nach „Papierzeitung“.
[8]) Franz. Pat. 562973.

Zusammensetzung. Das Öl besteht, wie zuerst P. Klason[1]) durch Darstellung des Bariumsalzes seiner Sulfosäure und durch Oxydation der entsprechenden Fraktion des Öls zu Terephthalsäure nachgewiesen hat, zum weitaus größten Teil aus p-Cymol. Bergström[2]) schied aus dem Öl durch Ausfrieren inaktives Borneol (Smp. 203°) ab, wohingegen das von A. S. Wheeler und C. R. Harris[3]) im amerikanischen Spruce-Terpentinöl gefundene Borneol linksdrehend ($[\alpha]_{D20°}$ — 13,64°) war. Der Nachweis wurde geführt durch Darstellung des bei 140 bis 141° schmelzenden Phenylurethans und durch Oxydation zu Campher vom Smp. 176°. Ebenfalls linksdrehend war ein von Homberg und Sunesson[4]) aus einem nordeuropäischen Spruce-Terpentinöl (?) isoliertes Borneol.

Nach Kertész[5]) enthält das Öl neben Cymol (Isopropylbenzoesäure und Terephthalsäure) ein Sesquiterpen vom Sdp. 136 bis 138° (9 mm), ein Diterpen und ein Polyterpen.

Nicht bei allen Sulfitterpentinölen scheinen aber die niedriger siedenden Kohlenwasserstoffe ausschließlich aus Cymol[6]) zu bestehen, denn ein als Nebenprodukt bei der Sulfitcellulosekochung gewonnenes sog. „finnisches Terpentinöl" enthielt nach Aschan[7]) bis zu 20 % seines Gewichtes an d-α-Pinen (Nitrosochlorid).

Ein als „Norwegisches Terpentinöl" beim Sulfitkochen erhaltenes, von H. W. Fosse[8]) untersuchtes Öl hatte die Zusammensetzung eines Sulfatterpentinöls. α-Pinen wurde in einer schwach rechts drehenden Fraktion (+ 0,12°) vom Sdp. 165 bis 170°, die den Hauptanteil des Öls bildete, durch Darstellung des Nitrosochlorids (Smp. 102°) und des Hydrochlorids (Smp. 123 bis 124°) nachgewiesen. In einem Anteil vom Sdp. 177 bis 185° war vielleicht Sylvestren (oder Caren ?) vorhanden; die Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid blieb aus, aber es entstand ein Chlorhydrat, dessen Schmelzpunkt der Autor zwar nicht angibt, von dem er aber sagt, daß er nicht genau mit dem des Sylvestrenchlorhydrats übereinstimmte. Die Prüfung der Fraktion vom Sdp. 155 bis 220° (18 mm) auf Cadinen verlief erfolglos.

---

[1]) Berl. Berichte **33** (1900), 2344.

[2]) Svensk Pappers Tidning **11** (1914), 130; Papierfabrikant **12** (1914), 1040.

[3]) Journ. Americ. chem. Soc. **47** (1925), 2836.

[4]) Svensk kem. Tidskrift **35** (1923), 215.

[5]) Chem.-Ztg. **40** (1916), 945.

[6]) Aschan (Finska Kemistsamfundets Medd. **36** [1927], 123; Chem. Zentralbl. **1928**, I. 2175) hält das Vorkommen von m-Cymol neben p-Cymol für wahrscheinlich.

[7]) Chem.-Ztg. **40** (1916), 235; Chem. Zentralbl. **1919**, I. 284.

[8]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **25** (1915), 303.

Während des Weltkrieges hat man versucht, Toluol aus dem Cymol des Sulfitterpentinöls nach der Friedel-Craftsschen Reaktion herzustellen[1]. Ob dies in größerem Maßstabe wirklich durchgeführt ist, ist nicht bekannt. Für Friedensverhältnisse dürfte das Verfahren nicht in Betracht kommen.

Um die großen in Nordamerika entfallenden Mengen Cymol zu verwerten, ist die Verarbeitung auf Carvacrol vorgeschlagen worden, zu welchem Zweck von Schorger[2] sowie von A. W. Hixson und R. H. McKee[3] verschiedene Verfahren ausgearbeitet und bekanntgegeben worden sind.

Kienöle.

Herkunft und Gewinnung. Kienöl wird seit dem Mittelalter in einzelnen mit größeren Kiefernwaldungen bestandenen Gegenden zusammen mit Holzessig als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Teer und Holzkohle durch trockene Destillation des harzreichen Holzes der Wurzelstöcke der gemeinen Kiefer, *Pinus silvestris* L., hergestellt. In Rußland soll dazu auch *Pinus Ledebourii* Endl. (*Larix sibirica* Ledebour) verwendet werden[4]. Im kontinentalen Europa wird das meiste Kienöl im östlichen Deutschland, in Polen, in Finnland und andern Teilen des nördlichen Rußlands, sowie in Schweden gewonnen.

Das rohe Kienöl enthält teerige, empyreumatische Anteile und wurde früher nur durch Rektifikation über Kalkmilch oder nach ähnlichen Verfahren gereinigt. Seitdem man die Verunreinigungen besser kennen gelernt hat, behandelt man das Öl mit verdünnter Natronlauge, die das Diacetyl und dessen Homologe zu Chinonen der Benzolreihe kondensiert und außerdem die im Vorlauf enthaltenen schlecht riechenden Substanzen zerstört. Eine darauf folgende Behandlung mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure verharzt Furfuran, Aldehyde und ungesättigte Verbindungen. Stärkere Schwefelsäure ist zu vermeiden, weil dadurch auch die Terpene angegriffen werden. Diese Reinigungsarten reichen aber nicht immer aus, weshalb noch eine ganze Anzahl patentierter Verfahren[5] in Anwendung kommt.

---

[1] E. Boedtker u. O. M. Halse, Bull. Soc. chim. IV. 19 (1916), 444. — Wheeler, *loc. cit.* — Chem. and met. Eng. 18 (1918), 338.

[2] A. W. Schorger, Journ. ind. eng. Chemistry 10 (1918). 258.

[3] Journ. ind. eng. Chemistry 10 (1918), 982. — McKee, Am. Pat. 1265800.

[4] Tilden, Pharmaceutical Journ. III. 8 (1878), 539.

[5] Siehe Anm. 1, S. 58.

Aber auch das auf das sorgfältigste behandelte Kienöl wird in seinen Eigenschaften niemals denen des Terpentinöls gleichkommen, weil seine chemische Zusammensetzung eine andre ist. Für manche Anwendungsarten ist dies ohne Bedeutung, für viele Zwecke, besonders für medizinische, kann aber das Terpentinöl durch Kienöl nicht ersetzt werden.

Eigenschaften. Die physikalischen Konstanten sind ziemlich verschieden, je nachdem man rohes, oberflächlich gereinigtes oder von Beimengungen vollständig befreites Kienöl in Händen hat. Rohes oder schlecht gereinigtes Öl hat einen ausgesprochen empyreumatischen Geruch, der von Phenolen herrührt, die man durch Ausschütteln mit Natronlauge entfernen kann; aber auch das sorgfältig gereinigte Öl riecht stets von Terpentinöl deutlich verschieden.

Das spez. Gewicht schwankt beim gereinigten Öle von 0,860 bis 0,875, beim rohen ist es niedriger; α_D + 4 bis + 16°; n_{D20° 1,469 bis 1,480; bei der Destillation geht von 155 bis 162° in der Regel nur ein kleinerer Bruchteil über, während die Hauptmenge von 162 bis 170° oder noch höher siedet.

Von Terpentinöl unterscheidet sich also Kienöl durch sein abweichendes Siedeverhalten. Dies wird bedingt durch den geringeren Gehalt an Pinen und das Überwiegen höher siedender Terpene wie Caren (siehe Bd. I, S. 326), Sylvestren[1]) und Dipenten. Der Nachweis des Kienöls kann daher auf chemischem Wege durch Isolierung und Identifizierung des für Kienöl charakteristischen Dipentens und des Sylvestrens geführt werden[2]). Meist werden zur Kennzeichnung des Kienöls die auf S. 58 bis 60 beschriebenen Farbreaktionen von Herzfeld, Valenta und Utz genügen.

[1]) Um zu ermitteln, ob Sylvestren (Caren) und Dipenten als ursprünglich in den *Pinus*-Arten vorhandene Bestandteile oder als Umwandlungsprodukte bei der Destillation anzusehen sind, destillierten Aschan und Hjelt (Chem.-Ztg. 18 [1894], 1566) das Stammholz der Kiefer mit Wasserdampf. In dem Öle wurde Pinen und Sylvestren, aber kein Dipenten gefunden. Es scheint daher Sylvestren (Caren) ein normaler Bestandteil der Kiefer zu sein, während das besonders im Kienöle enthaltene Dipenten ein aus dem Pinen durch Wärmeeinfluß gebildetes Isomerisationsprodukt sein dürfte.

[2]) Sylvestren (Caren) kommt auch im russischen, sowie im indischen Terpentinöl vor.

Zusammensetzung. Die verschiedenen Kienölsorten haben im allgemeinen alle die gleiche Zusammensetzung. Die Bestandteile sind: d-α-Pinen, β-Pinen, d-Sylvestren (d-Caren), Limonen, Cymol und Sesquiterpene. Außer diesen Kohlenwasserstoffen sind im Rohöl eine Anzahl sauerstoffhaltiger Körper enthalten, die ihre Entstehung der bei der trocknen Destillation angewandten Hitze verdanken und als Zersetzungsprodukte des Holzes, des Holzsaftes und vielleicht auch der ätherischen Öle anzusehen sind. Es sind dies: Acetaldehyd, Propionaldehyd[1]), Essigsäure, Aceton, Methylalkohol[2]), Furfuran, Sylvan (α-Methylfurfuran), α-α_1-Dimethylfurfuran, Benzol, Toluol, m-Xylol, Furfurol, Diacetyl, Acetylpropionyl (wahrscheinlich), Isobuttersäuremethylester[1]), Phenol (Benzophenol), Guajacol und Phlorol (nicht sicher).

Die bei der Autoxydation des Kienöls entstehenden Produkte sind von P. Epple und S. Ruhemann[3]) untersucht worden. Sie konnten aus einem 10 Jahre lang aufbewahrten schwedischen Kienöl Campher in Form seines Semicarbazons (Smp. 237 bis 238°), Borneol in Form seines Phenylurethans (Smp. 138 bis 139°), Cineol (Jodolverbindung, Smp. 110 bis 112°, Zers.), p-Methyl-oxyisopropylbenzol (Nitrosochlorid, Smp. 100°) und Terpinhydrat (Smp. 117° und 100 bis 103°) isolieren. Das Terpinhydrat hatte sich anscheinend erst bei der Untersuchung des Kienöls unter dem Einfluß der Ferrocyanwasserstoffsäure aus Terpineol gebildet[4]). Zur Abscheidung der Autoxydationsprodukte aus dem Kienöl diente Ferrocyanwasserstoffsäure, die in wäßriger Lösung beim Schütteln mit verschiedenen Fraktionen des Öls feste Niederschläge (Ferrocyanate) gab. Aus den Ferrocyanatgemischen wurden die einzelnen Anteile durch Extraktion mit Äther und weitere Behandlung der ausgezogenen Produkte mit Sodalösung in der Kälte und in der Wärme isoliert.

Ein weiterer Versuch zeigte, daß die niedrigst siedende Kienölfraktion (Sdp. 50 bis 55° [12 mm]), die nur 0,37 % Sauerstoff enthielt, nach einjährigem Aufbewahren bei Luftzutritt einen Sauerstoffgehalt von 11,58 % und die Anwesenheit von Campher (Semicarbazon, Smp. 237°) und von p-Methyloxyisopropylbenzol (Phenylurethan, Smp. 118 bis 119°) aufwies. Demnach waren der Campher und der tertiäre Alkohol bei der Autoxydation der im Kienöl vorhandenen Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe entstanden.

---

[1]) O. Aschan, Über den Vorlauf des finnländischen Terpentinöls (Kienöls). Zeitschr. f. angew. Chem. **20** (1907), 1811; **26** (1913), I. 709.

[2]) E. Sundvik, Über das durch trockne Destillation dargestellte Terpentinöl (Kienöl). Festschrift für O. Hammarsten. Upsala 1906.

[3]) Berl. Berichte **59** (1926), 294.

[4]) Bei einem Kontrollversuch erhielten Epple und Ruhemann beim Schütteln von Terpineol mit Ferrocyanwasserstoffsäure Terpinhydrat.

Nach Epple und Ruhemann sind Terpineol, Campher, Borneol und Cineol als Autoxydationsprodukte des Kienöls anzusehen. Die Anwesenheit derselben Verbindungen im amerikanischen Holzöl führten Schimmel & Co.[1]) seinerzeit auf den im Holze stattfindenden chemischen Prozeß zurück, der offenbar einer Autoxydation entsprechen würde. Der Nachweis von p-Methyloxyisopropylbenzol im Kienöl war insofern von Interesse, als die Bildung dieses Alkohols auf einer Dehydrierung beruhte, die von einer hydroaromatischen Verbindung zu einer solchen der Benzolreihe führte und bei der Autoxydation bisher noch nicht beobachtet worden war.

Verfälschungen. Kienöl ist eins der billigsten ätherischen Öle, das häufig zu Verfälschungen benutzt, seltener selbst verfälscht wird. So sind beispielsweise Beimengungen von Petroleum (Sundvik, *loc. cit.*) und von Harzessenz beobachtet worden.

74. Deutsches Kienöl.

Gewinnung. Die Teerschwelerei wird in Deutschland nur noch in der Gegend von Torgau (Provinz Sachsen) und in der Lausitz betrieben; die Gewinnung von Holzkohle, Teer und Pech ist dabei der Hauptzweck. Während man die gefällten Kiefernstämme zu Brettern oder Brennholz verarbeitet, werden die harzreichen Wurzeln nach Entfernung des Splints, der als Feuerungsmaterial dient, in den Teerschwelereien der trocknen Destillation unterworfen. Dies geschieht[2]) in einem aus feuerfesten Ziegelsteinen gemauerten, zuckerhutförmig gestalteten Ofen, der durch eine die Außenwände umströmende Holzfeuerung geheizt wird. In dem nach der Mitte zu gesenkten Boden des Ofens ist ein etwas weites Rohr angebracht, durch das die gesamten flüssigen Destillationsprodukte in eine gemauerte Grube abfließen. Durch eine seitwärts angebrachte Abzweigung dieses Rohres werden die leichter flüchtigen, wäßrigen und ätherischen Destillationsprodukte durch eine Kühlvorrichtung kondensiert und in eine größere Florentiner Flasche geleitet, in der das leichtere Öl von dem schwereren Holzessig getrennt wird.

Das rohe Kienöl wird durch Rektifikation über Kalkmilch und Holzkohle gereinigt und wird alsdann zur Herstellung von Eisenlack, zur Reinigung von Lettern und Druckplatten und zur Bereitung und Verdünnung billiger Ölfarben usw. verwendet.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 102.

[2]) Nach eigner Anschauung einer größeren Teerdestillation in der Nähe von Torgau.

Eigenschaften. Das deutsche Kienöl hat einen terpentinartigen, brenzligen Geruch, eine hellgelbe Farbe, das spez. Gewicht 0,865 bis 0,870 und ein Drehungsvermögen α_D von +9 bis +22°. Bei der fraktionierten Destillation eines normalen Kienöls gingen über: von 160 bis 165° 21,6 %, von 165 bis 170° 50,4 %, von 170 bis 175° 15,2 %, von 175 bis 180° 6,4 %, Rückstand 6,4 %.

Bestandteile. Deutsches Kienöl enthält d-Pinen, d-Sylvestren und Dipenten und weicht in seiner Zusammensetzung nicht vom russischen, polnischen oder schwedischen Kienöl ab.

Ein aus Kienstubben (von *Pinus silvestris* L.) nach einem neuen Verfahren durch Wasserdampfdestillation gewonnenes Kiefernwurzelöl untersuchten F. W. Semmler und H. v. Schiller[1]). Bei der Reinigung des offenbar unter starker Überhitzung gewonnenen Rohöls (d 0,955; S. Z. 50,4; Acetylzahl 97,8 nach Abzug der Säurezahl) mit Wasserdampf wurden 46 % eines gelblichen Destillats (d 0,858) übergetrieben; der Rückstand war ein festes Harz, das die Harzsäuren (Abietinsäure) enthielt. Aus dem Destillat, das die Verfasser nicht ganz korrekt mit „Kiefernwurzel-Terpentinöl" bezeichneten, gewannen sie folgende Hauptfraktionen: 152 bis 158°, 159 bis 164°, 165 bis 172° und 173 bis 176°. Die Fraktion 166 bis 175° war zu 75 % in dem Öl enthalten. Keine der Fraktionen gab mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure die Sylvestren-Reaktion[2]). Hingegen enthielt die *erste Fraktion α-Pinen (Überführung in Bornylchlorid), die zweite* hauptsächlich β-Pinen, die dritte d-Δ^3-Caren (Nitrosat, Smp. 147°) und weniger d-Δ^4-Caren, die vierte d-Δ^4-Caren (Oxydation zu 1,1-Dimethyl-2-γ-oxobutyl-cyclopropan-3-carbonsäure, Semicarbazon, Smp. 182 bis 183°) und weniger d-Δ^3-Caren. Außerdem war α-Terpinen in wechselnden Mengen, je nach der bei der Herstellungsweise angewandten Temperatur, in dem Öl vorhanden. Die carenhaltige Fraktion (166 bis 175°) machte 75 % des Öls aus. Vierstündiges Erhitzen dieser Fraktion auf 280° ergab — durch Invertierung hauptsächlich von d-Δ^4-Caren — Sylvestren und auch α-Terpinen (Beckmannsche Reaktion:

---

[1]) Berl. Berichte 60 (1927), 1591.

[2]) Siehe Bd. I, S. 329.

Abscheidung von braunen Flocken mit Bichromat und Schwefelsäure). Ferner wurden die Beobachtungen von Simonsen[1]), der die beiden Carene mittels Salzsäure in Sylvestren- und Dipentendihydrochlorid überführte, bestätigt.

75. Russisches oder Polnisches Kienöl.

Herkunft und Gewinnung. Kienöl ist auch in Rußland nur ein Nebenprodukt bei der trocknen Destillation des Holzes von Weißkiefer, Schwarzkiefer und Fichte in den Schwelereibetrieben. Diese sind in Rußland und Polen sehr verbreitet und wohl überall dort anzutreffen, wo größere Nadelholzwaldungen sind. Über den Hauptsitz dieser Klein-Industrie s. unter Russisches Terpentinöl auf S. 98.

In den Gouvernements Archangelsk und Wologda läßt man, wie bei der Beschreibung des russischen Terpentinöls auf S. 100 dargetan worden ist, die Kiefern, nachdem sie zur Gewinnung des Galipots gedient haben, absterben und unterwirft das zerkleinerte Kienholz der trocknen Destillation, die in Öfen von 2 bis 7 cbm ausgeführt wird. Ein kupfernes, mit einer Kühlvorrichtung verbundenes Rohr leitet die Kienöldämpfe ab und kondensiert sie. 1 cbm Holz gibt bei diesem Verfahren 60 bis 70 kg Teer und 6 bis 8 kg Kienöl. Das dabei entstehende essigsäurehaltige Wasser läßt man weglaufen; die zurückbleibende Holzkohle dient zum Heizen der Apparate.

Das so erhaltene Kienöl, „Térébenthine de Four" („Essence jaune de Four") genannt, ist braun von Farbe, stark mit Zersetzungsprodukten verunreinigt und riecht sehr unangenehm, weshalb es durch Rektifikation gereinigt werden muß. Dies geschieht, indem man in die mit dem Rohöl unter Zusatz von Kalk gefüllte Blase Wasserdampf einleitet. Auf diese Weise erhält man 75 bis 78% gereinigtes, hellgrünes Öl, das, nochmals mit Kalk rektifiziert, ein farbloses Öl („Essence de Térébenthine blanche rectifiée") gibt.

Während man in Archangelsk und Wologda das von den Kiefern nach ihrer Verwundung ausgeschwitzte Harz auf Terpentinöl und das Kienholz auf Kienöl verarbeitet, läßt man in Kostroma den Terpentin auf dem Baume und destilliert ihn

[1]) Journ. chem. Soc. 117 (1920), 570; 121 (1922), 2292.

gleichzeitig mit dem Holze, und zwar nacheinander in zwei verschiedenen Apparaten, im ersten mit gelinder, im zweiten mit stärkerer Hitze. Der erste Apparat ist ein aus Backsteinen hergestellter Ofen, der 10 cbm Holz aufnehmen kann. Die Erhitzungsprodukte werden durch hölzerne Röhren abgeleitet, die in einen kupfernen Schlangenkühler übergehen. Die Destillation dauert 5 Tage; das gewonnene Kienöl ist mit vielen Zersetzungsprodukten verunreinigt. Das bei dieser Destillation zurückbleibende Holz wird zur Gewinnung von Teer in eisernen Retorten, die in einen Herd eingemauert sind, ziemlich hoch erhitzt; das Destillat wird in einer aus Mauersteinen aufgeführten Kammer gesammelt[1]).

In den einzelnen Bezirken des großen russischen Reiches werden nach A. Kind[2]) Öfen von verschiedenen, zum Teil recht unvollkommenen Konstruktionen benutzt.

Der eiserne Retortenofen liefert ein ziemlich schlechtes Kienöl. Etwas besser arbeitet der Mantelofen (Wologodofen), der fast ausschließlich im Norden und auch in Sibirien benutzt wird; eine verbesserte Form mit Innenkocher verwendet man viel in der Norddwinazone. Der Wjatkaofen liefert ein ziemlich teerhaltiges Produkt, dessen Reinigung etwa 60 % Verlust gibt; das dunkelfarbige raffinierte Öl riecht schlecht. In der Nordwestregion wird der Zylinderofen verwendet. Er liefert ein besseres Öl als die vorgenannten Apparate. Mit dem Suschilkyofen, dem sogenannten „Trocken"-Ofen, der in der Südregion (Gouvernement Wjatka) angetroffen wird, erhält man ein gutes Produkt. Mit einem in den südlichen Gegenden des Gouvernements Wjatka betriebenen Ofen, der eine Vereinigung des Nordwest- mit dem Suschilkyofen darstellt, wird ein ausgezeichnetes Kienöl gewonnen. Das Öl zeigt Linksdrehung von 26 bis 30°, enthält größere Mengen an niedrigsiedenden Anteilen, riecht nach mehrmaliger Raffinierung nicht unangenehm und ist farblos.

Für den Handel mit russischem Terpentinöl war vor dem Weltkriege die Nordwestregion sehr wichtig. Dort herrschte Heimindustrie nicht vor, und die Betriebe waren auch gut kapi-

[1]) M. Vèzes, L'Industrie résinière en Russie. Bordeaux 1902. — Kowalewski, Die Produktivkräfte Rußlands. Deutsche Übersetzung. Leipzig 1898, S. 254, 255.

[2]) Oil and Colour Trade Journal vom 10. und 15. 4. 1915; Seifensieder-Ztg. 42 (1915), 645. — Über die Gewinnung von Kienöl in Rußland und Polen handeln noch folgende Abhandlungen: H. Schelenz, Zeitschr. f. angew. Chem. 29 (1916), I. 251. — A. Moye, Seifensieder-Ztg. 43 (1916), 390. — C. H. Keutgen, ebenda 408, 425, 443, 461, 483. — B. M. Smirnow, Chem. Zentralbl. 1923, IV. 152; 1924, I. 2219.

talisiert. Ein Hindernis der Weiterentwicklung der russischen Terpentinölproduktion bildeten vor allem die über 20000 betragenden Kleindestillieranstalten (Heimarbeit), die sich zumeist in den Händen von Kaufleuten befanden.

In Polen, wo sie den Charakter der Hausindustrie hat, wird die Kienölgewinnung ebenfalls in primitiver Weise betrieben. Man unterscheidet dort den „polnischen“ und den „russischen“ Ofen[1]).

Der „polnische Ofen“ ist das ältere System. Es handelt sich um einen Rundofen, dessen Höchstmaße 4,20 m Durchmesser und 4,20 m Höhe betragen, mit einem unteren, fast senkrecht aufsteigenden Teil und einer Kuppel. Zu beiden Seiten der ganz unten befindlichen Arbeitstür sind die beiden Feuerungen angebracht, deren Feuergase in wagerecht verlaufende Kanäle eintreten, am gegenüberliegenden Teil der Ofenwandung durch senkrecht aufsteigende Kanäle hochgeführt und durch einen zweiten wagerechten Kanal auf beiden Seiten zurückgeführt werden, um zuletzt in den Schornstein zu gelangen. Die Sohle des Ofens ist nach der Mitte zu mit Gefälle versehen und gestattet dem sich sammelnden Teer mittels eines Kanales den Austritt nach außen. Nach Füllung des Ofens mit Stubben werden die Feuerungen in Gang gesetzt, und zwar mit Holz. 3 bis 4 Tage lang geht mit Wasserdampf Kienöl über, und zwar durch eine seitliche Öffnung in der Kuppel oder besser eine solche an deren Spitze, an die sich ein Kondensationsrohr anschließt. Nach dieser Zeit beginnt der Ablauf des Teeres am Boden, wobei dann die obere Destillieröffnung verschlossen wird. Nun wird so lange weiter gefeuert, bis kein Teer mehr abläuft. Der Inhalt des Ofens ist in Holzkohle umgewandelt.

Selbst das in der ersten Periode aus dem „polnischen Ofen“ gewonnene Öl ist stark verunreinigt, und die Ausbeute leidet darunter, daß ein zu zeitiger Anstieg der Temperatur den noch vorhandenen Terpentin zersetzt. In der Periode der Kienölgewinnung darf die Temperatur 100° nicht zu weit überschreiten, nach 3 bis 4 Tagen tritt das aber dennoch ein[2]), das nun übergehende Kondensationsprodukt ist so dunkel gefärbt, also so stark durch teerartige Zersetzungsprodukte verunreinigt, daß nun das Auffangen von Kienöl unterbrochen wird.

Eine Verbesserung stellt eine neue Ofenkonstruktion, der „russische Ofen“, dar. Er besitzt nur eine Feuerung, die ihre Gase nach links und rechts in ebenfalls wagerecht verlaufende Kanäle verteilt. Auf der gegenüberliegenden Seite des Ofens werden diese sodann hochgeführt, gehen dann noch dreimal hin und her, so daß 4 ringförmige Kanäle im unteren stärkeren

[1]) H. Harkort, Zeitschr. f. angew. Chem. 29 (1916), 361.

[2]) Nach dem D.R.P. 414204 von C. Praetorius gewinnt man reines, wasserklares Kienöl, indem man während der Heizung der Retorte und der dadurch bedingten Trockendestillation dem Retorteninhalt Kühlflüssigkeit zuführt. Zur Durchführung des Verfahrens wird in die Retorten ein mit feinen Öffnungen oder Düsen versehenes Rohr eingeführt, durch das man Wasser oder eine andre geeignete Flüssigkeit leitet.

Ofenteil verlaufen. Diese Öfen waren zuerst von derselben Größe wie die „polnischen Öfen“. Erst später hat man sie noch größer gebaut, bis zu 5,60 m Durchmesser und Höhe. Die Kuppel hat oben eine Öffnung, die mit einem kupfernen Helm bedeckt ist, in den zwei kupferne Kniestücke von etwa je 20 cm Durchmesser eingesetzt sind. An diese Kniestücke setzen sich 4 m lange Rohre (früher aus Kupfer, jetzt aus Holz) an und weiterhin eine Kühlschlange mit 4 Windungen. Die Kühlung wird in einem mit Wasser gefüllten Bottich besorgt, und das Kondensat fließt aus der Mündung der Kühlschlange in ein in die Erde eingelassenes Faß, in dem die Trennung von Öl und Wasser vor sich geht und auch schon eine Abscheidung von mitgerissenem Teer am Boden stattfindet. Das kondensierte Wasser wird durch ein Überlaufrohr abgeführt und das oben schwimmende Öl in Glasflaschen übergefüllt. Am Ende des hölzernen Überleitungsrohres ist noch ein Abfluß angebracht, aus dem der bereits im Rohre kondensierte Teer abfließt. Zur Isolierung befindet sich der untere, stärkere Teil des Ofens im Erdboden, und bis zum Beginn der Kuppel ist die Erde angeschüttet.

Zur Gewinnung von vollwertigem Teer und Holzkohle in möglichst guter Ausbeute dient der „polnische Ofen“, zur Gewinnung von möglichst reinem „Kienöl“ in bester Ausbeute der „russische Ofen“. Sind beide Ofensysteme vertreten, so wird nur mit dem „polnischen Ofen“ gearbeitet, wenn Teer und Holzkohle hoch im Preis stehen; man setzt aber die „russischen Öfen“ in Betrieb, wenn Kienöl besser bezahlt wird, was meistens der Fall ist.

Das rohe Kienöl der kleineren Produzenten findet in Polen meistens lokalen Absatz; die größeren Schwelereien, die auch das Rohöl benachbarter kleinerer Betriebsstätten aufkaufen, reinigen das Öl durch Rektifikation über Kalkmilch und frisch gebrannter Kohle. Der Holzessig wird größtenteils auf essigsauren Kalk verarbeitet.

Die jährliche Gesamtproduktion an Kienöl im alten russischen Reiche wurde vor dem Weltkriege auf 1½ Million Pud geschätzt, von denen etwa die Hälfte ausgeführt wurde[1]).

Eigenschaften. Das spez. Gewicht des gereinigten russischen Kienöls ist 0,862 bis 0,872, das Drehungsvermögen $\alpha_D + 15°25'$ bis $+24°$[2]). Es siedet von 155 bis 180°[3]). Bei der fraktionierten Destillation eines normalen russischen Kienöls erhielt Tilden[4]) bei 160 bis 171° 10%, bei 171 bis 172° 63% und bei 172 bis 185° 24% Destillat.

---

[1]) A. Kind, *loc. cit.* — 1 Pud = 16,379 kg.

[2]) Vgl. Armstrong, Pharmaceutical Journ. III. **13** (1883), 586. — Wie auf S. 164 erwähnt wurde, gibt es auch stark linksdrehendes Kienöl.

[3]) Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 245. — Tilden, Journ. chem. Soc. **33** (1878), 80.

[4]) Pharmaceutical Journ. III. 8 (1877), 447.

Zusammensetzung. Polnisches Kienöl ist im Jahre 1877 von Tilden und 1887 von Flawitzky[1]) untersucht worden. Es wurden darin gefunden: d-Pinen, ein bei 171 bis 172° siedendes Terpen, das Tilden für identisch mit Sylvestren hielt, obwohl es ihm nicht gelang, das bei 72° schmelzende Chlorhydrat zu erhalten, und Cymol, dessen Nachweis unter Anwendung von Brom und Schwefelsäure erfolgte[2]). Wallach bestätigte später die Anwesenheit von α-Pinen[3]); er wies ferner Sylvestren (Caren) in der bei 170 bis 180° siedenden Fraktion durch Darstellung des bei 72° schmelzenden Chlorhydrats nach. Auch fand er in den bei 180° siedenden Anteilen Dipenten (Dipententetrabromid) und ein Terpen, das ein flüssiges Bromadditionsprodukt lieferte (Terpinen?).

J. Schindelmeiser[4]) stellte in der Pinenfraktion β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126°) fest. Das russische Kienöl enthält nach demselben Autor außer Sylvestren und Dipenten noch Toluol, Cymol, einen scharf riechenden chinonartigen Körper sowie gesättigte Kohlenwasserstoffe der Methanreihe; einer von diesen vom Siedepunkt 98 bis 99° ist wahrscheinlich Heptan. In den höchstsiedenden Anteilen findet sich ein Sesquiterpen, das nach Schindelmeiser identisch ist mit dem optisch inaktiven Kohlenwasserstoff, der das Cadinen im Kadeöl begleitet.

Das galizische Kienöl enthält nach K. Ihnatowicz[5]) neben d-α-Pinen und β-Pinen Camphen, dessen Gegenwart durch Überführung in Isoborneol (Smp. 111,5°) dargetan wurde.

76. Schwedisches Kienöl.

Herkunft. Unter der Bezeichnung „Schwedisches Terpentinöl“ ist sowohl Kienöl wie auch Sulfat- und Sulfitholzterpentinöl zu verstehen. Es wurden von diesen Ölen ausgeführt[6]) im Jahre 1923 662 t, 1924 1274 t; hiervon gingen nach Deutschland 1923 227 t, 1924 702 t.

---

[1]) Berl. Berichte **20** (1887), 1956.

[2]) Bei Gegenwart von Terpenen ist dies indessen nicht ohne weiteres beweiskräftig.

[3]) Liebigs Annalen **230** (1885), 246.

[4]) Chem.-Ztg. **32** (1908), 8.

[5]) Czasopismo Techniczne **1911**, Nr. 23 u. 24. — Chemik polski **1912**, Nr. 12 bis 19; Bericht von Schimmel & Co. **1916**, 60.

[6]) Chem. Industrie **48** (1925), 516.

Eigenschaften. Das schwedische Kienöl hat dieselben Eigenschaften wie die übrigen durch trockne Destillation aus Kiefernstümpfen gewonnenen Öle. Die bisher nur an wenigen Proben beobachteten Konstanten sind folgende: $d_{15°}$ 0,863 bis 0,871, α_D + 6° 30′ bis + 17° 45′. Ein untersuchtes Muster enthielt etwa 1 % Phenole.

Zusammensetzung. Nach einer Untersuchung von Atterberg[1]) enthält das Öl d-α-Pinen vom Siedepunkt 156,5 bis 157,5° (Pinenchlorhydrat, Smp. 131°) und ein bis dahin nicht bekanntes, bei 173 bis 175° siedendes Terpen, das von Atterberg durch ein bei 72 bis 73° schmelzendes Dichlorhydrat gekennzeichnet und Sylvestren (s. Bd. I, S. 326) genannt wurde.

Eine Mitteilung von J. Kondakow und J. Schindelmeiser[2]) über die Kohlenwasserstoffe des schwedischen „Terpentinöls" dürfte, da über eine Terpentinindustrie in Schweden nichts bekannt ist, ebenfalls auf Kienöl zu beziehen sein. Die Genannten fanden außer Sylvestren und Dipenten einen nicht mit Chlorwasserstoff reagierenden Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 174 bis 176° (α_D + 0; $d_{19°}$ 0,854; n_D 1,49013), der bei der Oxydation mit Permanganat Oxyisopropylbenzoesäure (Smp. 155°) lieferte. Da außerdem die Cymolsulfonsäure durch ihr Bariumsalz identifiziert wurde, war der Kohlenwasserstoff als p-Cymol anzusprechen. Aus demselben Öl wurde ein noch nicht charakterisierter Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 145° herausfraktioniert.

77. Finnländisches Kienöl.

Herkunft und Gewinnung. Da es in der finnischen Sprache einen Unterschied zwischen den Bezeichnungen für Terpentinöl und Kienöl nicht gibt, und da im Lande nur Kienöl erzeugt wird, so ist dieses stets gemeint, wenn von Terpentinöl die Rede ist. Das Kienöl wird aus den Kiefern- und Fichtenstämmen[3]) als Nebenprodukt bei der Holzteergewinnung erhalten, und zwar in nicht unbedeutenden Mengen, besonders, seitdem geschlossene, eiserne Teeröfen von 10 bis 30 cbm Inhalt allgemein in Gebrauch sind.

[1]) Berl. Berichte **10** (1877), 1202. — Vgl. Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 240.

[2]) Chem.-Ztg. **30** (1906), 722.

[3]) Die Wälder Finnlands bestehen zu 77 % aus Kiefern und zu 12 % aus Fichten.

Man begann in Finnland mit der Gewinnung von Kienöl in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts. Nachdem eine zufriedenstellende Methode zur Reinigung des rohen Öls ausgearbeitet worden war, nahm man sofort die Produktion in großem Maßstabe auf. So erlangte bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts die Kienölproduktion in Finnland eine gewisse Bedeutung. Vor dem Kriege waren in Finnland 11 Betriebe mit der Herstellung von Holzteer und Kienöl, im Jahre 1922 49 Betriebe damit beschäftigt. Ausgeführt wurden aus Finnland 1909 97,8 t, 1910 342 t, 1921 524,4 t, 1922 604,6 t, 1923 381,5 t, 1924 300,1 t und 1925 636,1 t Kienöl [1]).

Eigenschaften. E. Sundvik [2]) fand bei 13 Proben guter finnischer Handelsware folgende Eigenschaften: d_{15° 0,860 bis 0,875, $\alpha_D + 8{,}45$ bis $+15{,}22^\circ$, n_D 1,4699 bis 1,473.

Zusammensetzung. Mit der Untersuchung der Terpene von zwei Sorten des finnländischen Kienöls haben sich O. Aschan und E. Hjelt [3]) beschäftigt.

1. Öl aus Südfinnland. Nach fünfmal wiederholter Fraktionierung lagen folgende Hauptfraktionen vor: 1) 155 bis 160° 7,1 %, 2) 160 bis 165° 30,2 %, 3) 165 bis 170° 22,6 %, 4) 170 bis 175° 20,1 %. Die erste Fraktion bestand aus α-Pinen (Chlorhydrat, Smp. 123 bis 124°; Nitrosochlorid; Nitrosopinen). In dem von 170 bis 174° siedenden Teile wurde Sylvestren (Caren) (Dichlorhydrat, Smp. 72°) und Dipenten (Dichlorhydrat, Smp. 49 bis 50°) nachgewiesen.

2. Ein Öl aus Nordfinnland unterschied sich von ersterem durch die relativ größere Menge höher siedender Anteile.

Das von Aschan und Hjelt aus finnischem Kienöl erhaltene Sylvestrendichlorhydrat verdankt seine Entstehung dem im Öle ursprünglich enthaltenen Δ^3-Caren (Isodipren) und Δ^4-Caren (Pinonen) [4]).

[1]) O. Ojala, Finnish Trade; Chem. Industrie **49** (1926), 980. In den angeführten Ausfuhrzahlen ist augenscheinlich das bei der Celluloseherstellung als Abfallprodukt gewonnene Öl, das als Finnländisches Terpentinöl bezeichnet wird, nicht mit enthalten.

[2]) Festschrift für O. Hammarsten. Upsala 1906.

[3]) Chem.-Ztg. **18** (1894), 1566, 1699, 1800.

[4]) Aschan, Liebigs Annalen **461** (1928), 1.

Bei der Untersuchung von finnischem Terpentinöl hat Aschan[1]) sowohl bei den aus Teeröfen als auch den von der Wasserdampfdestillation aus von Harz herstammenden Produkten das Vorkommen von Fraktionen beobachtet, die bei 210 bis 220° und bei ca. 260° übergehen und vermutlich aus einem Terpenalkohol und einem Sesquiterpen bestehen. Die gleichen Fraktionen fand er in einem Abfallprodukt, das von der Gewinnung von Fichtenharz herrührte. Er erhielt einen ungesättigten Terpenalkohol $C_{10}H_{17}OH$, der nicht mit dem gewöhnlichen Terpineol identisch war und vielleicht aus einer Mischung von Terpineol mit anderen Terpenalkoholen bestand. Weiterhin isolierte er ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Sdp. 260 bis 263° bei 760 mm; $d_{4°}^{20°}$ 0,9187), das mit Chlorwasserstoff Cadinenchlorhydrat (Smp. 117 bis 118°) lieferte und sich Permanganat und Brom gegenüber als ungesättigt erwies. Da es 10° niedriger als Cadinen siedet, ist es offenbar mit diesem nicht, möglicherweise aber mit Copaen (Bd. I S. 397) identisch.

Schließlich erwähnt Aschan noch eine Sesquiterpenfraktion aus den flüchtigen Anteilen des Fichtenharzes; sie enthielten einen neuen Körper, dessen Dihydrochlorid $C_{15}H_{26}Cl_2$ bei 85 bis 86° schmolz. Vielleicht liegt hier ein bicyclisches, mit Cadinen verwandtes Sesquiterpen vor.

Über das Wasserdampf-Destillat des harzreichen Holzes, das dargestellt wurde, um zu entscheiden, ob Sylvestren und Dipenten normale Bestandteile oder durch Hitze entstandene Umlagerungsprodukte sind, ist auf S. 159, Anmerkung 1 berichtet worden.

Unsere Kenntnis der das finnische Kienöl verunreinigenden Nebenbestandteile verdanken wir zwei ausführlichen Arbeiten von E. Sundvik und von O. Aschan[2]). Die hierbei gefundenen Körper sind bereits auf S. 160 aufgeführt worden.

Was unter der Bezeichnung Terpentinöl während der letzten drei Jahre in Estland auf den Markt kommt, besteht nach J. Schindelmeiser[3]) ausschließlich aus Kienöl oder aus Sulfatöl. Das in Estland selbst gewonnene Kienöl enthält 50 bis 75 % Pinen, auch das aus dem Osten stammende Kienöl war stets pinenreich, während das finnische Öl weniger Pinen, aber mehr

---

[1]) Chem. Zentralbl. 1919, I. 284, 285.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907), 1811.
[3]) Pharmacia 1921, Nr. 3, S. 16.

Cymol aufwies. Wird das Öl bei höherer Temperatur gewonnen, wie es in Finnland der Fall ist, so bildet sich Cymol auf Kosten des Pinens. Die Beschaffenheit des estnischen Rohöls war insofern starken Schwankungen unterworfen, als sein Gehalt an mit Wasserdampf abdestillierbaren Bestandteilen in manchen Fällen nur 20 %, in andern bis 75 % betrug.

78. Amerikanisches Kienöl.

Herkunft und Gewinnung[1]. Die älteste Methode der Verwertung des Kienholzes in den Vereinigten Staaten, die trockne Destillation, wird auch heutigen Tages noch vielfach angewandt. Die dazu benutzten zylindrischen Retorten sind horizontal aufgestellt; ihre Größe schwankt zwischen 3/4 und 5 Cords Inhalt und beträgt gewöhnlich 1 bis 2 Cords[2]. Die Verarbeitung einer Füllung dauert in der Regel 24 bis 48 Stunden, bei den größten jedoch bis zu 5 Tagen. Das Kienöl, das zu Anfang der Destillation übergeht, wird unter Zugabe von Alkali aus einer kupfernen Blase rektifiziert. Zuerst destilliert eine scharf und unangenehm riechende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,840 über; dann folgt eine Fraktion von d 0,865 mit denselben Eigenschaften wie Holzterpentinöl, hierauf ein wahrscheinlich aus Dipenten und etwas Sylvestren (Caren) bestehendes Öl; das spez. Gewicht der letzten Anteile, die terpineolhaltig zu sein scheinen, steigt bis 0,930. Es ist dies bemerkenswert, da bei den europäischen Kienölen (von *Pinus silvestris*) derartige schwere Bestandteile nicht beobachtet worden sind.

Das amerikanische Kienöl wird meist im rohen Zustande zu Desinfektionsmitteln oder als minderwertige Sorte Holzterpentinöl verwendet.

Eigenschaften. Zwei amerikanische, wahrscheinlich aus Georgia stammende Kienöle sind von E. Kremers[3] untersucht worden. Beide besaßen einen schwach empyreumatischen Geruch und

[1] J. E. Teeple, Pine products from pine woods. Seventh International Congress of Applied Chemistry. Section IV. A. 1, p. 60. — Journ. Soc. chem. Industry 26 (1907), 811.

[2] 1 Cord = 8 × 4 × 4 Fuß.

[3] Pharm. Review 22 (1904), 150.

färbten sich nach dem Schütteln mit 5%iger Natronlauge dunkel. d 0,856 und 0,860; α_D + 13°40′ und + 13°42′. Bei der fraktionierten Destillation ging die Hauptmenge beim Siedepunkt des Pinens über. Der Geruch und die verminderte Drehung der höher siedenden Fraktionen deuten auf Dipenten hin.

Das Ackerbaudepartement der Vereinigten Staaten gibt für gereinigtes amerikanisches Kienöl folgende Konstanten an[1]: $d_{20°}$ 0,857 bis 0,898, $\alpha_{D20°}$ + 34,4° bis + 77,6°, $n_{D20°}$ 1,4666 bis 1,4810, Siedebeginn (unkorr.) 150 bis 166°, bis 170° übergehend 0 bis 93%, bis 185° übergehend 61 bis 97%, Jodzahl nach Wijs 300 bis 398, S. Z. 0,028 bis 0,246, V. Z. 0,65 bis 4,32, Kolorimeterzahl (Lovibond) für gelb 0,4 bis 4,5, für rot 0,0 bis 0,8.

Nach der Vorschrift des „Bureau of Standards“[2]) soll destruktiv destilliertes Terpentinöl folgende Eigenschaften haben: $d_{15,5°}$ 0,860 bis 0,875, $n_{D20°}$ 1,463 bis 1,483, Rest nach der Polymerisation mit 38 N-Schwefelsäure höchstens 2,0 Vol.% ($n_{D20°}$ mindestens 1,480), Anfangssiedepunkt bei 760 mm Druck 150 bis 157°, unter 170° sollen bei 760 mm Druck mindestens 60%, unter 180° bei 760 mm Druck mindestens 90% überdestillieren.

Ein unter dem Namen „Apinol“ bekanntes, durch trockene Destillation des Holzes (der Kiefer?) gewonnenes und öfter destilliertes Kienöl hatte einer Mitteilung von A. H. Gill[3]) zufolge nach 14jährigem Stehen folgende Konstanten: $d_{15,5°}$ 0,9856, $\alpha_{D26°}$ − 7°20′, $n_{D20°}$ 1,4868. Durch wiederholte fraktionierte Destillation des verharzten Produkts bei 4 mm Druck erhielt der Autor 60% einer zwischen 74 und 79° siedenden und 10% einer zwischen 79° und 100° siedenden Fraktion. In der ersten Fraktion konnte dl-Fenchylalkohol (dl-Fenchon, Sdp. 193°, Semicarbazon, Smp. 173°) und l-Menthon (α − 20°28′, Semicarbazon, Smp. 184°) nachgewiesen werden. Der Rückstand des Kienöls, eine klebrige Flüssigkeit, hatte die Konstanten: S. Z. 2,7, V. Z. 17,2, Jodzahl 65,6.

---

[1]) F. P. Veitch u. M. G. Donk, Wood turpentine, its production, refining, properties and uses. U. S. Dept. of Agriculture, Bur. of Chemistry, Bulletin No. 144, 1911; Bericht von Schimmel & Co. April 1912, 122.

[2]) Riemersma, Chem.-Ztg. 51 (1927), 823.

[3]) Journ. ind. eng. Chem. 15 (1923), 887.

Von den bisher untersuchten Kienölen unterschied sich das untersuchte Öl außer durch seinen Gehalt an l-Menthon durch die Abwesenheit von Terpineol.

Die Fichtennadelöle.

(Destillate von Nadeln und Zapfen der Abieteen.)

Die wohlriechenden, aus frischen Blättern und jungen Zweigen sowie aus den einjährigen Fruchtzapfen der Tannen, Fichten, Kiefern und Lärchen destillierten Öle bezeichnet man mit dem nicht ganz zutreffenden Sammelnamen Fichtennadelöle.

Ebensowenig korrekt ist im allgemeinen auch die Bezeichnung der einzelnen zum praktischen Gebrauch bestimmten Öle dieser Gruppe in den Preislisten der Fabrikanten und Händler, so daß aus dem Namen die botanische Abstammung nicht immer sicher zu ersehen ist. Da einmal eingebürgerte, wenn auch falsche Namen nur schwer zu beseitigen sind, so dürften sich auch diese noch einige Zeit halten. Es bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung, daß im folgenden nur die richtigen Bezeichnungen Anwendung finden.

An diesen Verhältnissen ist teilweise die Verwirrung schuld, die sowohl in der lateinischen wie deutschen Nomenklatur der Nadelgewächse herrscht. Aus diesem Grunde sind auch die älteren Literaturangaben über Coniferenöle mit Vorsicht aufzunehmen.

Die Destillation der Fichtennadelöle stellt an die Apparatur keine großen Anforderungen. Man kann Nadeln und Zweige in einen geschlossenen, mit Wasser beschickten Kessel, der mit einem Kühler verbunden ist, füllen und anheizen (Fig. 11, S. 175). Besser ist es natürlich, den Dampf in einem besonderen Dampfkessel zu entwickeln und ihn unter das in einem zweiten Apparat auf einem Siebboden ruhende Material leiten, so, wie es z. B. im I. Bande, S. 254, Fig. 45 angegeben ist.

Wie A. W. Schorger[1]) festgestellt hat, ist es vorteilhaft, das Destillationsmaterial zu zerkleinern, weil dadurch die Ausbeute vergrößert wird, die Destillation schneller verläuft und

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry **6** (1914), 723. — Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 32 und Oktober **1912**, 62.

mehr Material in den Apparat hineingebracht werden kann. Die Nadeln für sich zu destillieren, hat keinen Zweck, denn das Nadelöl besitzt keine bessere Beschaffenheit als das Öl aus Nadeln und Zweigen. Der Destillationsapparat, mit dem er die auf S. 207 bis 212 beschriebenen Coniferennadelöle herstellte, war ein gewöhnlicher, mit Siebboden versehener, kupferner, zylindrischer Kessel. Eine Füllung betrug in der Kälte 350 Pfd. engl.; in der Hitze, d. h. wenn das Wasser schon kochte und die Zweige beim Einfüllen von Dampf umströmt wurden, gelang es, 400 Pfd. engl. in den Apparat hineinzubringen. Nach 2 bis 3 Stunden gingen die ersten Ölanteile über, die Destillationsgeschwindigkeit betrug etwa 2,5 Gallonen pro Stunde; nach 7 bis 8 Stunden war die Destillation beendet.

Um den Zusammenhang zwischen dem anatomischen Bau der Blätter und der Ölausbeute zu ermitteln, hat Schorger von den Nadeln von *Pinus palustris, P. heterophylla* und *P. ponderosa* Querschnitte gemacht. Es stellte sich dabei heraus, daß sich in den Nadeln der erstgenannten Art, welche die größte Ölausbeute liefert (0,401 %), 5 große Harzgänge befinden. Die Nadeln von *Pinus heterophylla* (Ausbeute 0,271 %) weisen 10 kleine Harzgänge auf, während in den Nadeln von *P. ponderosa,* welche die kleinste Ausbeute (0,112 %) aufweist, nur 2 Harzgänge vorhanden sind.

Als weitere interessante Tatsache[1]) sei hier erwähnt, daß nämlich eine auffallende Analogie in der Verteilung, Größe der Tannenzapfen und in der verschiedenen Zusammensetzung der Öle zwischen den Douglasfichten und den verschiedenen Arten von „Yellow pine" in Nordwestamerika besteht. So enthält das Terpentinöl von *Pinus ponderosa* Laws. und *P. ponderosa* var. *caesia,* die in denselben Regionen wie die Oregon-Douglasfichte wachsen und mittelgroße Zapfen haben, hauptsächlich β-Pinen. *Pinus ponderosa* var. *scopulorum* Engelm. dagegen, mit kleinen Zapfen und wie *P. glauca* in den Rocky Mountains heimisch, liefert ein vor allem aus α-Pinen bestehendes Terpentinöl. Aus *Pinus Jeffreyi* Murray schließlich, einem Baume mit sehr großen Zapfen, der wie *Pseudotsuga macrocarpa* in Süd-Kalifornien wächst, gewinnt man ein Terpentinöl mit 95 % Heptan.

Wegen ihres balsamischen und erfrischenden Tannenduftes haben diese Öle zur Herstellung von verschiedenen Tannenduft-Essenzen zur Zerstäubung in Wohn- und Krankenzimmern und zur Bereitung aromatischer Bäder sowie in der feineren Parfümerie und Seifenindustrie vielfache Verwendung gefunden und sind in neuerer Zeit gangbare Handelsartikel geworden.

[1]) Henry u. Flood, Perfum. Record **11** (1920), 218; Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 27.

Die Fichtennadelöle, besonders die billigeren, sind häufig mit Terpentinöl verfälscht. Da Pinen ein normaler Bestandteil auch dieser Öle ist, so zeigt sein Vorhandensein nicht ohne weiteres eine Verfälschung an. Der Nachweis eines beträchtlicheren Zusatzes von Terpentinöl läßt sich indessen durch fraktionierte Destillation führen, indem man alsdann die Mengen, welche von einem verdächtigen Öle innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen übergehen, mit denen eines echten Öls vergleicht. Bei den mit

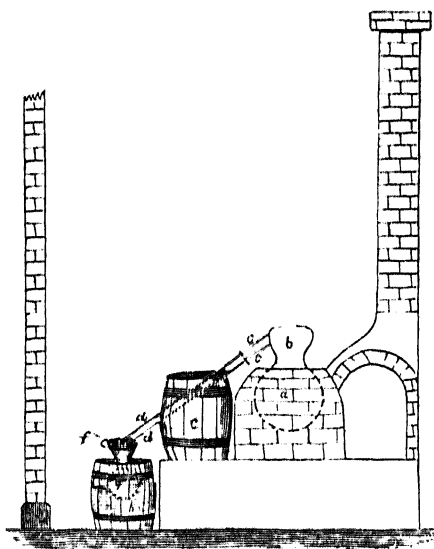



Fig. 11.
Alte Thüringer Fichtennadelöl-Destillation.

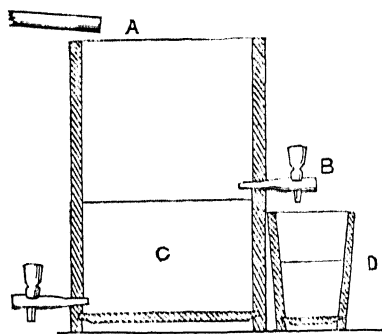



Fig. 12.
Gefäß zum Auffangen des Destillats und Trennen des Öls vom Wasser.

Terpentinöl versetzten Ölen sind die bei 160° oder unterhalb 170° überdestillierenden Mengen weit größer als bei reinen Ölen.

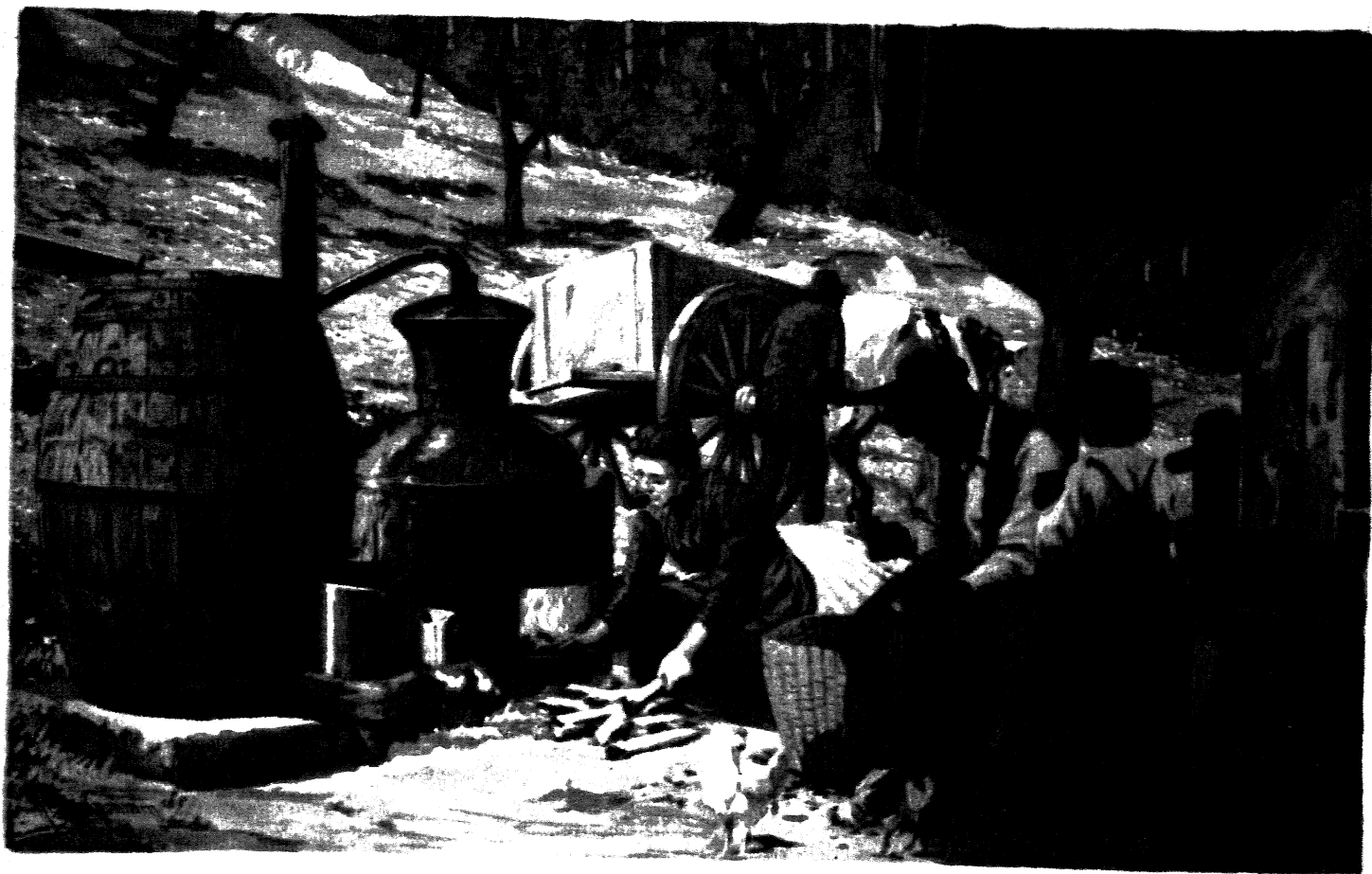
Als Anhaltspunkte für eine solche Untersuchung sind bei den wichtigeren der nachstehend besprochenen Öle quantitativ durchgeführte fraktionierte Destillationen angeführt. Auch ist bei der Prüfung das optische Drehungsvermögen von weit größerer Bedeutung als das spezifische Gewicht, das bei diesen Destillaten meistens nur unerhebliche Unterschiede zeigt. Dagegen ist die Verseifungszahl bei den terpentinölhaltigen Ölen stets geringer als bei den echten und gibt im allgemeinen gute Auskunft über die normale Beschaffenheit der Fichtennadelöle.

79. Edeltannennadelöl.

Herkunft und Gewinnung. Dieses Öl wird durch Destillation aus den Nadeln und Zweigspitzen der *Abies alba* Mill. (*Abies pectinata* DC.; *Abies excelsa* Lk.), Edeltanne, Weißtanne oder Silbertanne, hauptsächlich in der Schweiz, Tirol (im Pustertale), Niederösterreich und Steiermark, gelegentlich auch in Thüringen und im Schwarzwald gewonnen. Die Ausbeute beträgt aus unzerkleinertem Material 0,2 bis 0,3 %. Schimmel & Co.[1]) erhielten aus zerkleinerten Nadeln 0,56 % Öl.

Eigenschaften[2]). Das Edeltannennadelöl ist eine farblose, sehr angenehm, balsamisch riechende Flüssigkeit. Das spezifische Gewicht ist je nach der Herkunft verschieden. Bei den Tiroler und Schweizer Ölen liegt $d_{15°}$ zwischen 0,867 und 0,875, während die Öle aus Nieder- und Oberösterreich häufig schwerer sind, bis 0,886; α_D —34 bis —60°, nur ganz ausnahmsweise bis —64°, vielleicht sind aber derartige Öle mit Zapfenölen vermischt. $n_{D20°}$ 1,473 bis 1,476. S. Z. meist nicht vorhanden oder bis 2,0. Bornylacetat 4,5 bis 11 %. Löslich in 4 bis 7 Vol. 90 %igen Alkohols u. m., zuweilen mit geringer Trübung. Bei der Destillation gehen bis zu 170° 8 % und von 170 bis 185° 55 % über. Oberhalb dieser Temperatur tritt eine teilweise durch den Zerfall des Bornylacetats bedingte Zersetzung unter Abspaltung von Essigsäure ein.

Zusammensetzung. Als Bestandteile des Edeltannennadelöls ermittelten Bertram und Walbaum[3]) folgende: l-α-Pinen (Pinennitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°), l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°), l-Bornylacetat[4]) und ein noch nicht näher bestimmtes Sesquiterpen. Von der allergrößten Wichtigkeit für den Geruch sind geringe Mengen von Laurinaldehyd, die von Schimmel & Co.[5]) in dem Öle nachgewiesen worden sind (Semicarbazon, Smp. 101,5 bis 102,5°). Außerdem scheinen noch Spuren von Decylaldehyd vorhanden zu sein[5]).

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 32.
[2]) Ebenda Oktober 1892, 21; April 1893, 29.
[3]) Arch. der Pharm. 231 (1893), 291.
[4]) Vgl. auch Hirschsohn, Pharm. Zeitschr. f. Russland 31 (1892), 593.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 48.

Edeltannenzapfendestillation in der Schweiz.

(Nach einem Aquarell aus der Riechstoffabteilung des Deutschen Museums in München. Stiftung der Firma Schimmel & Co.)

Nach O. Aschan[1]) ist in den niedrigst siedenden Anteilen Santen, C_9H_{14}, enthalten (Blaufärbung durch Nitrosylchlorid).

80. Edeltannenzapfen- oder Templinöl.

Herkunft und Gewinnung. Edeltannenzapfenöl wird in der Schweiz im Kanton Bern, z. B. im Emmental und in einigen Gegenden des Oberlandes, im Schwarzwald sowie im Thüringer Walde aus den im August und September gesammelten einjährigen Fruchtzapfen der Edeltanne durch Dampfdestillation gewonnen.

In der Schweiz[2]) werden die im September gepflückten Tannenzapfen mit einem hölzernen Hammer zerschlagen, damit die Samen frei werden, wodurch die Ausbeute an Öl bedeutend erhöht wird, und in gewöhnlichen kupfernen Blasen mit Wasser destilliert. Die Blase steht auf direktem Holzfeuer; der Kühler besteht aus einer in einem Holzbottich befindlichen Schlange. Das Destillat wird in altmodischen „Scheidgläsern" aufgefangen; es sind dies 3 bis 4 Liter haltende, heberartige und stark gebauchte Glasgefäße, die unten durch einen mit einem Lappen umwickelten Holzstöpsel verschlossen werden. Von Zeit zu Zeit läßt man durch Emporziehen des Stöpsels das Wasser abfließen und trennt es von dem darüber schwimmenden Tannenzapfenöl. Aus einer Blasenfüllung von etwa 60 kg Tannenzapfen gewinnt man ungefähr 400 g Öl, jedoch ist die Ausbeute je nach Standort und Witterung verschieden. Wenn man mit dem Wasserzusatz unvorsichtig ist oder zu wenig Wasser aufgießt oder zu lange destilliert, erhält man ein Öl minderwertiger Qualität mit brenzligem Geruch.

Eigenschaften. Das Edeltannenzapfenöl ist ein farbloses, angenehm balsamisch riechendes, etwas an Citronen und Pomeranzen erinnerndes Öl vom spez. Gewicht 0,851 bis 0,870 und dem Drehungswinkel α_D —60 bis —84°. Thüringer Öle zeigen manchmal auch eine niedrigere Drehung, was vielleicht auf Anwesenheit von Fichtenzapfenöl zurückzuführen ist. Der Estergehalt (auf Bornylacetat berechnet) beträgt 0 bis 6 %. Das Öl gibt mit 5 bis 8 Vol. 90 %igen Alkohols eine klare, seltener schwach getrübte Lösung. Es zeichnet sich durch einen hohen

[1]) Berl. Berichte 40 (1907), 4919.

[2]) Lüdy, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 45 (1907), 818.

Gehalt an l-Limonen aus; je stärker die Linksdrehung und je niedriger das spez. Gewicht des Öls ist, desto reicher an Limonen ist es. n_{D20° 1,472 bis 1,475.

Bei der Destillation gehen 11% von 150 bis 170° und 37% von 170 bis 185° über. Oberhalb dieser Temperatur findet teilweise Zersetzung unter Abspaltung von Essigsäure statt.

Zusammensetzung. Von älteren Untersuchungen des Templinöls sind die von Flückiger[1]) und von Berthelot[2]) zu erwähnen; diese Gelehrten studierten besonders die Einwirkung von starken Säuren auf das Öl und erhielten unter anderem Terpinhydrat, ein Terpen-Monochlorhydrat und ein Terpen-Dichlorhydrat, deren Entstehung in den später gefundenen Terpenen Pinen und Limonen ihre Erklärung findet.

Später untersuchte Wallach[3]) ein als „Fichtennadelöl" bezeichnetes Templinöl und ermittelte als Hauptbestandteile Pinen und l-Limonen. Bertram und Walbaum[4]) wiesen nach, daß dieses Pinen ebenfalls links drehte, und daß das Templinöl größtenteils aus l-α-Pinen und l-Limonen besteht; sie fanden außerdem einen in nur geringer Menge anwesenden Ester, dessen Natur nicht genügend ermittelt werden konnte.

Schimmel & Co.[5]) stellten später fest, daß verestertes Borneol (wahrscheinlich Bornylacetat) in dem Öle vorkommt (Smp. des sauren Phthalsäureesters 164°). Daneben scheint noch ein anderer Alkohol (Sdp. 190 bis 197°; d_{15° 0,9013) und ein Sesquiterpen im Öle vorhanden zu sein.

Wegen des hohen Gehalts an l-Limonen ist das Edeltannenzapfenöl das ergiebigste Material für die Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffs.

81. Edeltannensamenöl.

Während die Samen der Edeltanne sonst nur zusammen mit den Zapfen verarbeitet werden, haben Schimmel & Co.[6]) die Edeltannensamen auch einmal für sich destilliert. Da die Zapfen

[1]) Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. 5 (1856), 1; Jahresber. d. Chem. 1855, 642.
[2]) Journ. de Pharm. et Chim. III. 29 (1856), 38; Chem. Zentralbl. 1856, 139.
[3]) Liebigs Annalen 227 (1885), 287.
[4]) Arch. der Pharm. 231 (1893), 293.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 47.
[6]) Ebenda Oktober 1912, 62.

ihr Öl in der Hauptsache den in ihnen enthaltenen Samen verdanken, so war anzunehmen, daß die Ölausbeute sehr hoch sein, und daß das Destillat mit dem gewöhnlichen Zapfenöl vollkommen übereinstimmen würde. Beides traf zu, nur mußten die Samen in zerquetschtem Zustande in die Blase kommen, da sie unzerkleinert noch nicht 1/5 des in ihnen vorhandenen Öls abgeben. Während nämlich die ganzen Samen nur 2,3 % Öl lieferten, gaben die zerquetschten zwischen 12 und 13 %. Der Sitz des Öls ist bei den Edeltannensamen zwischen Schale und Kern.

Die Konstanten waren die des Zapfenöls und bewegten sich innerhalb folgender Grenzen: $d_{15°}$ 0,8629 bis 0,8668, α_D —68° 14′ bis —76° 38′, $n_{D20°}$ 1,47636 bis 1,47812, S. Z. 0,5 bis 1,8, E. Z. 0,9 bis 3,7, entsprechend 0,3 bis 1,3 % Bornylacetat; löslich in 5 bis 7 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols.

82. Fichten- oder Rottannennadelöl.

Herkunft. Das eigentliche Fichtennadelöl wird aus den frischen Nadeln und jungen Zweigspitzen der *Picea excelsa* Lk. (*Picea vulgaris* Lk.), der Fichte oder Rottanne („Norway Spruce"), durch Dampfdestillation erhalten; es wird zu Handelszwecken in Thüringen, Tirol und im Schwarzwald dargestellt. Die Ausbeute beträgt 0,15[1]) bis 0,25 %.

Eigenschaften. Der Geruch des farblosen Öls ist ebenso angenehm aromatisch wie der des Edeltannen-Nadel- und -Zapfenöls. Es hat das spez. Gewicht 0,874 bis 0,888 und das Drehungsvermögen α_D —20° 36′ bis —40°; $n_{D20°}$ 1,474 bis 1,478. Bei der fraktionierten Destillation des Öls erhielten Bertram und Walbaum[2]) bei 160 bis 170° 20 %, und bei 170 bis 185° 50 % Destillat; oberhalb dieser Temperatur trat Zersetzung ein. Umney[3]) gewann bei 163 bis 173° 41 %, bei 173 bis 176° 16 %, bei 176 bis 185° 13 %, bei 185 bis 220° 14 % Destillat und 16 % Rückstand.

Der Gehalt an Bornylacetat beträgt 6 bis 12 %. Löslich in 3 bis 6 Vol. 90 %igen Alkohols, zuweilen mit geringer Trübung.

Zwei aus dem Schwarzwald stammende Destillate verhielten sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,8754 und 0,8739, α_D —39° 50′ und

[1]) Bertram u. Walbaum, Arch. der Pharm. **231** (1893), 295.
[2]) Ebenda 296.
[3]) Pharmaceutical Journ. **55** (1895), 162.

—17° 12′, S. Z. 0,6 und 0, E. Z. 20,5 und 29,9 = 7,2 % und 10,5 % Ester (Bornylacetat), löslich in 5,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols.

Zwei Thüringer Öle hatten die Konstanten: d_{15° 0,8795 und 0,8807, α_D —30° 15′ und —26° 45′, S. Z. 1,9 und 1,9, E. Z. 18,7 = 6,5 % Bornylacetat und 16,8 = 5,9 % Bornylacetat, löslich in 5 bis 6 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols.

Ein Tiroler Destillat hatte: d_{15° 0,8796, α_D —30° 34′, S. Z. 0,4, E. Z. 25,2 = 8,8 % Bornylacetat, E. Z. nach Actlg. 41,1, Gesamtborneol 11,7 %, löslich in 4,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols.

Bei einem russischen Öl hat Maisit[1]) folgende Konstanten erhalten: d_{15° 0,895, α_D —28° 42′, S. Z. 0,74, E. Z. 52,16. (Bornylacetat = 18,25 %.)

Zusammensetzung. Die von 160 bis 170° siedende Fraktion des Fichtennadelöls enthält l-α-Pinen (Nitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°; Nitrosopinen, Smp. 132°). Das bei 170 bis 175° übergehende Destillat besteht aus einem Gemisch von l-Phellandren (Nitrit, Smp. 101°) und Dipenten (Dichlorhydrat, Smp. 50°). In den höher siedenden Anteilen ist l-Bornylacetat und Cadinen (Dichlorhydrat, Smp. 118°) gefunden worden[2]).

In den niedrigst siedenden Anteilen des deutschen und schwedischen Fichtennadelöls ist nach O. Aschan[3]) Santen, C_9H_{14}, enthalten. (Blaufärbung durch Nitrosylchlorid.)

Aus den Knospen der Fichte ist von H. Haensel[4]) ein Öl in einer Ausbeute von 0,288 % vom spez. Gewicht 0,9338 bei 15° erhalten worden.

83. Fichtenzapfenöl.

Aus einjährigen, thüringischen Fruchtzapfen der Fichte oder Rottanne, *Picea excelsa* Lk., erhielten Schimmel & Co.[5]) ein Destillat, das im rektifizierten Zustande folgende Eigenschaften hatte: d_{15° 0,8743, α_D — 19° 15′, S. Z. 1,8, E. Z. 3,9, = 1,4 % Ester, berechnet auf Bornylacetat; löslich in 7 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Das Öl war von grünlichgelber Farbe und hatte, im Gegensatz zu den übrigen Coniferenölen, einen etwas faden, dumpfigen Geruch.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. 1928, 238.
[2]) Bertram u. Walbaum, *loc. cit.* 296.
[3]) Berl. Berichte 40 (1907), 4919.
[4]) Pharm. Ztg. 48 (1903), 574.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 44.

84. Latschenkiefer- oder Krummholzöl.

Herkunft und Gewinnung. Das Latschenkiefer- oder Krummholzöl wird durch Dampfdestillation der frischen Nadeln, Zweigspitzen und jüngeren Äste der *Pinus montana* Mill. (*Pinus pumilio* Haenke; *Pinus mughus* Scop.), Latschen- oder Zwergkiefer, Legföhre, Krummholz, hauptsächlich in den österreichischen Alpenländern und besonders in Tirol (Pustertal, Imst, Fernpaß,

Latschenkieferöldestillation im südlichen Tirol.

Kalkbachtal, Ampezzotal, Val Popena), im südlichen Niederösterreich und an der nördlichen Grenze Steiermarks sowie in der Tatra in der Nähe des grünen Sees gewonnen. Die dort erhaltene Ölausbeute wird mit 0,4 bis 0,45 % angegeben. Es werden aber häufig wegen unzweckmäßiger Destillationseinrichtungen niedrigere Ausbeuten erhalten. Bei einer versuchsweisen Destillation frischer, aus Siebenbürgen und Ungarn bezogener Zweigspitzen in Leipzig wurde von ersteren 0,26 %[1]), von letzteren

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 19.

0,68 bis 0,71 % [1]) Öl gewonnen; junges Latschenkiefernholz ohne Nadeln gab 0,27 % Ausbeute [1]). Feinzerschnittenes, aus Steiermark stammendes Material [2]) gab 0,41 % Öl, während in Miltitz bei der Destillation von Latschenkieferspitzen aus Innsbruck von Schimmel & Co. 0,58 % erhalten wurden.

Eigenschaften. Das Latschenkieferöl hat einen angenehmen, balsamischen Geruch; es ist farblos und hat das spez. Gewicht 0,863 bis 0,875, bei Tiroler Ölen bis 0,860 herab. Ein höheres spez. Gewicht als 0,871 ist häufig die Folge von Sauerstoffaufnahme (Verharzung). Die erwähnten, in Leipzig versuchsweise destillierten Öle, die nicht als normal gelten können, weil das Destillationsmaterial auf dem langen Transport etwas ausgetrocknet war, hatten teilweise ein höheres spez. Gewicht, und zwar bis zu 0,892. Der Drehungswinkel des normalen Öls beträgt — 4° bis — 9°; bei Tiroler Ölen in einigen Fällen bis — 15° 20′; $n_{D20°}$ 1,475 bis 1,480; S. Z. bis 1,0; Estergehalt (Bornylacetat) 3 bis 8 %; löslich in 4,5 bis 8 Vol. 90 %igen Alkohols, bisweilen mit geringer Trübung.

Bei der fraktionierten Destillation im Ladenburgkolben geht über: bis 165° nichts, von 165 bis 170° bis 15 %, von 170 bis 175° 14 bis 40 %, von 175 bis 180° 12 bis 40 %, von 180 bis 185° 8 bis 12 %, über 185° 24 bis 36 %. Von 170 bis 185° werden meist etwa 65 % Destillat erhalten.

Beim Verdunsten des Latschenkieferöls auf einem Papierstreifen ist nach längerer Zeit (24 Stunden) meist ein Geruch wahrzunehmen, der etwas an Moschuskörneröl erinnert.

Zusammensetzung [3]). Das Latschenkieferöl enthält, wie J. Bertram und H. Walbaum [4]) nachgewiesen haben, in dem niedrigst siedenden Teil sehr wenig l-α-Pinen [5]) (Pinennitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°); in den darauf folgenden Fraktionen sind l-Phellandren (Nitrit, Smp. 102°), Sylvestren [6])

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 76.

[2]) Ebenda April 1906, 31.

[3]) Eine ältere Untersuchung ist von Buchner, Liebigs Annalen 116 (1860), 323, ausgeführt worden.

[4]) Arch. der Pharm. 231 (1893), 297.

[5]) Zuerst von Atterberg aufgefunden und als Terebenten beschrieben. Berl. Berichte 14 (1881), 2531.

[6]) Sylvestren wurde schon von Atterberg in diesem Öle vermutet.

(Dichlorhydrat, Smp. 72°) und Bornylacetat und in den schwerst flüchtigen Anteilen Cadinen (Dichlorhydrat, Smp. 118°) enthalten.

Daß auch hier, wie in allen bisher daraufhin geprüften Fällen, die Bildung des Sylvestrendichlorhydrats nicht auf ursprünglich vorhandenes Sylvestren, sondern auf Δ^3-Caren zurückzuführen ist, bewiesen B. S. Rao und J. L. Simonsen[1].

Nach E. Böcker und A. Hahn[2], die ein von Terpenen und Sesquiterpenen befreites Öl untersuchten, enthält das Öl einen Aldehyd $C_{15}H_{26}O$, ein Keton $C_{15}H_{24}O$ und ein „Pumilon" genanntes, ungesättigtes Keton (Sdp. 216 bis 217° [754 mm]; $d_{15°}$ 0,9314; α_D — 15°; n_D 1,46459). Nach Angabe der Autoren besitzt es den eigenartigen Geruch des Latschenkieferöls; es soll ein cyclisches Keton $C_8H_{14}O$ sein, dessen Semicarbazon bei 116 bis 117° schmilzt.

Durch eine neue, eingehende Untersuchung von H. Wienhaus und H. Nahme[3], bei der über 100 kg Öl verwendet wurden, sind die erwähnten Literaturangaben nachgeprüft worden. Bestätigt wurde das Vorkommen von α-Pinen, Phellandren, Δ^3-Caren, Bornylacetat und Cadinen. Hingegen wurde gezeigt, daß das sogenannte Pumilon von Böcker und Hahn nicht existiert, und daß für ein cyclisches Keton die dafür angenommene Formel $C_8H_{14}O$ unmöglich ist.

Als bisher unbekannte Bestandteile des Latschenkieferöls wurden folgende nachgewiesen: 1. β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 125 bis 126°). 2. l-Limonen und Dipenten (Smp. des Gemisches der Tetrabromide 116°). 3. Capronaldehyd (Semicarbazon, Smp. 112; Oxydation zu Capronsäure). 4. Anisaldehyd (Semicarbazon, Smp. 203 bis 204°; Oxydation zu Anissäure). 5. Δ^2-Isopropyl-4-cyclohexenon, $C_9H_{14}O$ (Semicarbazon, Smp. 85°). 6. Ein monocyclischer, einfach ungesättigter sek. Alkohol $C_{10}H_{18}O$. 7. Propion- und Capronsäureester des Borneols in kleinen Mengen neben Bornylacetat. 8. Dem Geruch nach zu schließen, ist auch Cuminaldehyd zugegen. Die an dem eigenartigen

[1] Journ. chem. Soc. 127 (1925), 2494. — Über das Nichtvorkommen des Sylvestrens in der Natur siehe Bd. I, S. 326.

[2] Journ. f. prakt. Chem. II. 83 (1911), 489.

[3] H. Nahme, Über die Bestandteile des Latschenkiefernöles. Inaug.-Dissertat. Göttingen 1928.

Geruch stark beteiligten Carbonylverbindungen machen aber nur 0,15 % des Öles aus.

Verfälschung. Ein Latschenkieferöl, das durch seinen niedrigen Preis auffiel, erwies sich bei näherer Untersuchung im Laboratorium von Schimmel & Co.[1]) als verfälscht, und zwar war es mit amerikanischem Terpentinöl verschnitten worden, wie aus nachstehendem Untersuchungsergebnis zu schließen ist: $d_{15°}$ 0,8682, $\alpha_D + 6°43'$, E. Z. 1,69 = 0,59 % Bornylacetat, löslich in 7 Vol. 90 %igen Alkohols und mehr. Bei der Destillation (753 mm) gingen über: bis 160° 34 %, von 160 bis 165° 36 %, von 165 bis 170° 13 %, von 170 bis 175° 3 %, von 175 bis 190° 6 %, Rückstand 8 %. Bei reinem Latschenkieferöl geht, wenn es auf dieselbe Weise fraktioniert destilliert wird, bis 160° fast nichts über.

Ein anderes, ebenfalls verfälschtes Öl[2]) verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,8779, $\alpha_D + 5°36'$, S. Z. 0,6, E. Z. 3,7, löslich in etwa 6 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols mit geringer Trübung. Die Verfälschung war ohne weiteres an der Rechtsdrehung zu erkennen, denn Latschenkieferöl dreht links ($\alpha_D - 4°30'$ bis $-9°$, vereinzelt bis $-15°20'$); außerdem war das spezifische Gewicht zu hoch und die Esterzahl zu niedrig. Dem Geruch nach zu urteilen, lag eine Mischung von Latschenkieferöl mit Campheröl und Terpentinöl vor.

85. Kiefernadelöl.

Herkunft. Die Öle der Nadeln der Kiefer oder Föhre, *Pinus silvestris* L., haben je nach ihrer geographischen Herkunft verschiedene Eigenschaften. Sie sollen deshalb nach ihren Ursprungsländern getrennt behandelt werden.

DEUTSCHES KIEFERNADELÖL. Das aus den Nadeln der Kiefer destillierte Öl hat, wenn auch sein balsamischer Geruch dem der andern Nadeldestillate und besonders dem des Latschenkieferöls nur wenig nachsteht, in der Parfümerie und Seifenindustrie nur langsam Eingang gefunden. Gewerbsmäßig wird es erst in den letzten Jahren gewonnen. Gelegentlich wird das Öl auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von Kiefernadelextrakt erhalten.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 31.
[2]) Ebenda 1916, 31.

Im Monat Juli von Schimmel & Co. destillierte, frische Kiefernadeln gaben 0,55 %[1]) und im Dezember destillierte, 0,45 % ätherisches Öl[2]).

Dieselbe Firma hat später noch einmal im Mai und Juni gesammelte Zweige destilliert und dabei gleichzeitig Versuche gemacht, inwieweit die Art der Destillation auf die erhaltenen Produkte von Einfluß ist. Das Material wurde einmal trocken und das zweite Mal eingeweicht mit Wasserdampf destilliert; auch die in verschiedenen Zeiten übergehenden Fraktionen sowie die Wasseröle wurden jedesmal für sich untersucht und endlich diese zusammengehörigen Teilöle nach dem Zusammengießen mit einem in einem durchgehenden Destillationsversuch erhaltenen Gesamtöl verglichen, worüber die nachstehende Tabelle eine Übersicht gibt[3]).

	Öl %	$d_{15°}$	α_D	$n_{D20°}$	S. Z.	E. Z.	E. Z. nach Actlg.	Ester %	Ges. Borneol %
1. Trockne Dampfdestillation.									
a) nach 3 Stdn. erhalten	0,189	0,8721	+5°36′	1,47568	1,8	6,3		2,2	
b) „ weit. 4 Stn. „	0,1	0,8797	+3°45′	1,47917	2,8	2,3		0,8	
c) durch Kohobation „	0,0075	0,8913	+1°56′	1,48306	4,1	10,9		3,8	
d) a, b und c vereinigt	0,2965	0,8755	+5°	1,47715	2,6	5,6	18,6	1,9	5,2
2. Wasser- und Dampfdestillation. I.									
a) nach 3 Stdn. erhalten	0,173	0,8773	+5°31′	1,47811	0,9	6,5		2,3	
b) „ weit. 4 Stn. „	0,152	0,8882	+5°50′	1,48180	3,6	5,6		1,9	
c) a und b vereinigt . .	0,325	0,8824	+5°41′	1,47996	2,4	6,0		2,1	
II. Gesamtdestillat nach im ganzen 7 Stunden	0,197	0,8822	+3°10′	1,47899	2,8	9,3	26,0	3,3	7,3

Eigenschaften[4]). Kiefernadelöl hat das spez. Gewicht 0,865 bis 0,886 und das Drehungsvermögen α_D −2 bis +13°; $n_{D20°}$ 1,474 bis 1,480.

Siedeverhalten (Ladenburgkolben):

	Tiroler Öl 753 mm	Schlesisches Öl 736 mm
160 bis 165°	36 %[5])	8 %
165 „ 170°	24 %	42 %
170 „ 175°	10 %	16 %
175 „ 180°	6 %	6 %
über 180°	24 %	28 %

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 76.

[2]) Bertram u. Walbaum, Arch. der Pharm. **231** (1893), 300. — J. Tröger u. A. Beutin, ebenda **242** (1904), 521.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 61.

[4]) Bertram u. Walbaum, *loc. cit.* 300; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 76. — Ebenda **1928**, 55.

[5]) Hauptsächlich gegen 165°.

Das Öl gibt mit 7 bis 10 Vol. 90 %igen Alkohols eine klare Lösung. S. Z. bis 2,8; E. Z. 3 bis 16 = 1 bis 5,6 % Ester (Bornylacetat); E. Z. nach Actlg. 14 bis 26 = 3,9 bis 7,3 % Alkohol (Borneol).

Aus Kiefersprossen (männlichen und weiblichen Blüten) destillierte H. Haensel[1]) ein Öl von den Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8839, α_D — 22°, V. Z. 19,5, V. Z. nach Actlg. 58, Sdp. 160 bis 210°.

Zusammensetzung. Das deutsche Kiefernadelöl enthält d-α-Pinen (Nitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°) und d-Sylvestren (Caren). Das aus diesem hergestellte Dichlorhydrat schmolz anfangs unter 50° und gewann erst durch mehrmaliges Umkristallisieren einen konstanten Schmelzpunkt von 72°. Danach wäre auch ein Gehalt von Dipenten in dem Öle anzunehmen, da dessen Dichlorhydrat den Schmelzpunkt des Sylvestrendihydrochlorids beträchtlich herabdrückt.

Die durch Verseifung des Öls erhaltene Lauge enthält Essigsäure, die in dem Öle an einen noch nicht näher bestimmten Alkohol (wahrscheinlich Borneol oder Terpineol) gebunden ist. In den höchstsiedenden Fraktionen wurde Cadinen (Dichlorhydrat, Smp. 118°) gefunden.

SCHWEDISCHES KIEFERNADELÖL wird im Distrikte Jönköping in Schweden aus Kiefernadeln durch Dampfdestillation gewonnen und kommt unter dem Namen „Schwedisches Fichtennadelöl" in den Handel. Es findet für hygienische und arzneiliche Zwecke, zu Inhalationen bei Lungenkrankheiten, als Zusatz zu Bädern und zum Zerstäuben in Krankenzimmern Verwendung.

Eigenschaften. Das schwedische Kiefernadelöl stimmt in seinen allgemeinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung mit dem deutschen Öle überein. Es hat das spez. Gewicht 0,872, das Drehungsvermögen + 10° 40′ und gibt bei der Destillation von 160 bis 170° 44 % und von 170 bis 185° 40 % Destillat. Es enthält d-α-Pinen (Nitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°), d-Sylvestren (Caren) (Dichlorhydrat, Smp. 72°) und geringe Anteile eines Esters (3,5 %, auf Bornylacetat berechnet). Die Vermutung,

[1]) Apotheker-Ztg. **20** (1905), 396.

daß hier Bornylacetat[1]) vorliegt, wurde durch eine eingehende Untersuchung von Thor Ekecrantz bestätigt[2]). Er untersuchte ein Kiefernadelöl aus Boras in Schweden mit einem Estergehalt von 5,15 % und dem spez. Gewicht 0,879. An Säure stellte er nur Essigsäure mittels des Silbersalzes fest. Der Terpenalkohol wurde nach dem Verfahren von Tschugajeff[3]) mittels Magnesiumjodmethyl aus der bei 200 bis 212° siedenden Fraktion isoliert und als ein bei 203° schmelzendes l-Borneol identifiziert. Auch in den bei 190 bis 200° und 212 bis 225° siedenden Fraktionen konnte kein anderer Terpenalkohol gefunden werden. Demnach ist der im Kiefernadelöl enthaltene Ester l-Bornylacetat.

ENGLISCHES KIEFERNADELÖL. Von dem deutschen und schwedischen Kiefernadelöl unterscheidet sich das englische durch seine Links-Drehung.

Umney[4]) destillierte zu verschiedenen Jahreszeiten die Nadeln der Kiefer, *Pinus silvestris* L. („Scotch fir"), und erhielt im Juni 0,5, im Dezember 0,133 % ätherisches Öl vom spez. Gewicht 0,885 bis 0,889 und dem Drehungswinkel α_D −7,75 bis −19°. Der Estergehalt (auf Bornylacetat berechnet) betrug 2,9 bis 3,5 %. Die fraktionierte Destillation der beiden Öle gab folgendes Resultat:

	Destilliertes Öl	
	im Juni	im Dezember
157 bis 167°	8 %	13 %
167 „ 177°	27 %	24 %
177 „ 187°	20 %	9 %
187 „ 197°	3 %	6 %
197 „ 240°	7 %	7 %
240 „ 252°	6 %	4 %
Rückstand	29 %	37 %

Zusammensetzung. Die niedrigst siedende Fraktion drehte 13° (100 mm-Rohr) nach links und besaß alle Eigenschaften von l-α-Pinen. Die von 171 bis 175° übergegangene Fraktion war schwach rechtsdrehend (+0,75°), entsprach in ihrem Verhalten dem Dipenten und gab mit Eisessig und Schwefelsäure die charakteristische violette Sylvestren-Reaktion (?).

[1]) Bertram u. Walbaum, Arch. der Pharm. 231 (1893), 299.

[2]) Medd. Kgl. Vetenskaps akad. Nobelinst. 5 (1919), 1; Chem. Zentralbl. III. 380.

[3]) Berl. Berichte 35 (1902), 3912.

[4]) Pharmaceutical Journ. 55 (1895), 161, 542.

Es ist daher wohl anzunehmen, daß das englische Kiefernadelöl, bis auf die entgegengesetzte optische Drehung, ebenso zusammengesetzt ist wie das deutsche und schwedische Öl.

RUSSISCHES KIEFERNADELÖL. Das Öl wird aus den Nadeln von *Pinus silvestris* L. wie die andern Coniferen-Nadelöle in verschiedenen Gouvernements gewonnen, die Ausbeute beträgt 0,3 bis 0,6 %.

Eigenschaften. Während eine von Schindelmeiser[1]) untersuchte Probe ($d_{18°}$ 0,875, α_D + 0) sich nicht von den deutschen Destillaten in ihren Konstanten unterschied, waren zwei von Pigulewski[2]) geprüfte Öle bedeutend schwerer: Nr. 1 $d_{15°}$ 0,9155, α_D — 2,68°, S. Z. 7,48, V. Z. 46,57. Nr. 2 $d_{17°}$ 0,9224, α_D + 4,94°, S. Z. 6,31, V Z. 44,91.

Zusammensetzung. Pigulewski[2]) wies in den soeben erwähnten Ölen (außer Pinen und Bornylacetat) Camphen nach, das bis dahin noch nicht im Kiefernadelöl gefunden war. Das von Schindelmeiser[1]) untersuchte Öl enthielt d-Pinen (Nitrolamin, Smp. 118°), l-Limonen neben etwas d-Limonen, dl-Borneol (Bornylphenylurethan, Smp. 137 bis 138°) und wahrscheinlich etwas Cadinen (Dichlorhydrat, Smp. 117 bis 118°). Sylvestren (Caren) war nicht zugegen.

In Lettland, besonders in Kurland, wird das Kiefernadelöl schon seit längerer Zeit als Nebenprodukt bei der Waldwollextraktbereitung gewonnen. Zur Destillation wird gewöhnlich ein Gemisch von Kiefern- und Rottannennadeln genommen. Mehrere untersuchte Öle hatten nach J. Maisit[3]) die Konstanten: d 0,871 bis 0,894, α_D + 2° 26′ bis + 14° 20′, E. Z. 12,07 bis 27,4. Ein nur aus Kiefernadeln im Universitätslaboratorium (Riga) destilliertes Öl wies folgende Eigenschaften auf: d 0,869, $[\alpha]_D$ + 0° 40′, S. Z. 0,79, E. Z. 18,63, Gehalt an Bornylacetat 6,51 %.

Den russischen Kiefernadelölen reihen sich noch die folgenden (Nr. 86, 87, 88) an, die von G. W. Pigulewski und W. S. Nikitina[4]) hergestellt und untersucht worden sind.

---

[1]) Sitzungsber. d. Naturforscher-Gesellschaft bei der Universität Jurjew (Dorpat) **13**, 2 (1903), 315; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 30.

[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **51** (1920), 66; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 237.

[3]) Lettlands Pharm. Journ. **1924**, S. 171; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 39.

[4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **51** (1920), 57, 72; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 238, 239; **1924**, 48.

86. Öl von Abies Nordmanniana.

Die Nadeln von *Abies Nordmanniana* Lk., die in den Bergen des Westkaukasus (Colchis) wächst, gaben bei der Destillation 0,34 % Öl. $d_{4^\circ}^{17,8^\circ}$ 0,9410, α_D —38,12°, S. Z. 3,06, V. Z. 107,03. Es enthielt 28,6 % Bornylacetat.

Aus den jungen Zweigen von *Abies Nordmanniana* Spach. aus der Krim wurden durch Dampfdestillation 0,24 % eines ätherischen Öls erhalten, das nach B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[1]) folgende Konstanten hatte: $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,8816, α_D — 22,40°, n_{D20° 1,4775, S. Z. 1,08, E. Z. nach Actlg. 48,53 (13,84 % Gesamtalkohole), löslich in 3,9 Vol. 90 %igen Alkohols. Das Öl enthielt α-Pinen (Pinonsäure, Semicarbazon, Smp. 202 bis 203°), Camphen (Überführung in Isoborneol), wahrscheinlich β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 118 bis 122°) und Borneol (Phenylurethan, Smp. 137 bis 138°).

87. Öl von Picea orientalis.

Das Nadelöl von *Picea orientalis* Lk., einer ebenfalls im Westkaukasus in beträchtlichen Mengen vorkommenden Fichte, zeigte folgende Eigenschaften: $d_{4^\circ}^{15,6^\circ}$ 0,9325, α_D — 36,38°, S. Z. 2,17, V. Z. 97,95.

88. Nadel- und Zapfenöl von Pinus densiflora.

Pigulewski hat aus den trocknen Nadeln dieser *Pinus*-Art 0,372 % eines Öls mit folgenden Eigenschaften gewonnen: $d_{4^\circ}^{17,5^\circ}$ 0,9124, α_D — 38,34°, S. Z. 1,50, V. Z. 91,21.

Die Zapfen desselben Baumes gaben 0,22 % eines Öls mit folgenden Eigenschaften: $d_{4^\circ}^{16,1^\circ}$ 0,9602, α_D — 30,28°, S. Z. 7,60, V. Z. 103,4.

89. Sibirisches Fichtennadelöl.

Herkunft und Gewinnung. Das Öl wird aus den Nadeln und jungen Zweigspitzen der sibirischen Edeltanne, *Abies sibirica* Ledeb. (*Abies pichta* [Fisch.] Forb.) im nordöstlichen Rußland gewonnen. Streng genommen ist die Bezeichnung „Sibirisches Fichtennadelöl" unrichtig, da die sibirische Fichte, *Picea*

[1]) Riechstoffindustrie **1926**, 204.

obovata Ledeb. dieses Öl nicht liefert. Es ist dies einer der vielen Fälle, wo die Handelsbezeichnung eines Coniferenöls mit der botanischen Herkunft in Widerspruch steht.

Das Hauptproduktionsgebiet liegt im Gouvernement Wjatka. Die Destillation[1]) geschieht in verschieden konstruierten Apparaten. Immerhin sind einige Typen besonders verbreitet, die kurz besprochen werden sollen.

Die einfacheren, wenn auch nicht älteren Apparate sind die Kessel, die auch zur Gewinnung von Teer und Pech dienen (Fig. 14). Man packt sie mit Zweigspitzen voll, legt den Deckel darauf, gießt das Wasser durch ein fast bis zum Boden des Kessels reichendes Rohr hinein und destilliert das Öl über.

Öfter setzt man aber auf den Kessel einen Holzbottich und bekommt einen folgendermaßen zusammengesetzten Apparat: In den Ofen wird ein schmiede- oder gußeiserner Kessel von 20 bis 30 Spann[2]) Inhalt eingemauert. Auf den Kessel setzt man nun den Holzbottich ohne Boden, dessen unterer Teil den gleichen Durchmesser wie der Kessel hat, während der obere um 4 bis 6 Werschok (17,7 bis 26,6 cm) breiter ist. Am unteren Ende des Bottichs macht man von innen ringsum einen horizontalen Ausschnitt, lockert den unteren Reifen des Bottichs zuerst etwas, so daß der Rand des Kessels in den Ausschnitt hinein kommt, und zieht darauf den Reifen wieder fest an. Man erhält auf diese Art einen Apparat, dessen unterer Teil aus Schmiede- oder Gußeisen, der obere, etwas trichterförmig erweiterte, aber aus Holz gemacht ist. In den Bottich wird nun ein Holzsieb so hineingelegt, daß es sich auf die Ränder des Kessels stützt. Von oben wird der Bottich mit einem Holzdeckel geschlossen, dicht unter welchem an der Seite eine Öffnung für den entströmenden Öl-Wasserdampf angebracht und mit dem Kühlrohr verbunden ist.

Zur Destillation wird der Kessel bis zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt, dann werden die Zweigspitzen auf dem Holzsiebe möglichst fest eingestampft. Gewöhnlich packt man in einen Durchschnittsapparat von 2 bis $2^1/_2$ Arschin (= 1,42 bis 1,7 m) Höhe und $2^1/_4$ Arschin (= 1,60 m) oberem Durchmesser 2 bis 3 Fuhren (etwa je 15 Pud; 1 Pud = 16,38 kg) Zweigspitzen — „*Lapki*"[3]), wie sie da genannt werden — hinein, also im ganzen fast 500 Kilo des Rohstoffes auf einmal. Kurz vor Beendigung des Einpackens fängt man schon an, das Wasser im Kessel zu erwärmen. Schließlich wird der Deckel zugemacht, und dann destilliert man solange, als noch Öl fließt, was 12 bis 24 Stunden dauert, je nach der Größe des Apparates und der Heizung.

Solch ein Apparat war nicht teuer und gab die höchsten Ausbeuten an Öl, aber es war nicht von der besten Qualität, was leicht zu erklären ist. Erstens wurden die mit Öl gesättigten Wasserdämpfe schon teilweise durch die Wände des Bottichs abgekühlt und fielen in den Kessel zurück, an dessen

---

[1]) J. Maisit, Über die Gewinnung der Coniferennadelöle in Rußland. Bericht von Schimmel & Co. 1923, 228.

[2]) 1 Spann = 10 Stofen oder 12,3 Liter.

[3]) Deutsch = Pfötchen.

oberen heißen Wänden eine gewisse Zersetzung eintreten konnte. Bei einem schmiedeeisernen Kessel wurde die Temperatur zuweilen so hoch, daß aus den Zweigspitzen auch andere Produkte mit unangenehmem Geruche abgeschieden wurden. Bei Anwendung eines gußeisernen Kessels verdampft das Wasser manchmal vollständig (es wurde ja nur am Anfange der Destillation eingegossen!), wodurch der Kessel infolge der Überhitzung leicht Risse bekam. Diese Unzuträglichkeiten haben die Destillateure auch eingesehen, denn sie richteten die meisten Apparate in letzter Zeit so ein, daß der Holzdestillierbottich nicht auf dem Kessel angebracht, sondern daneben aufgestellt wurde, wie aus Fig. 15 zu ersehen ist.

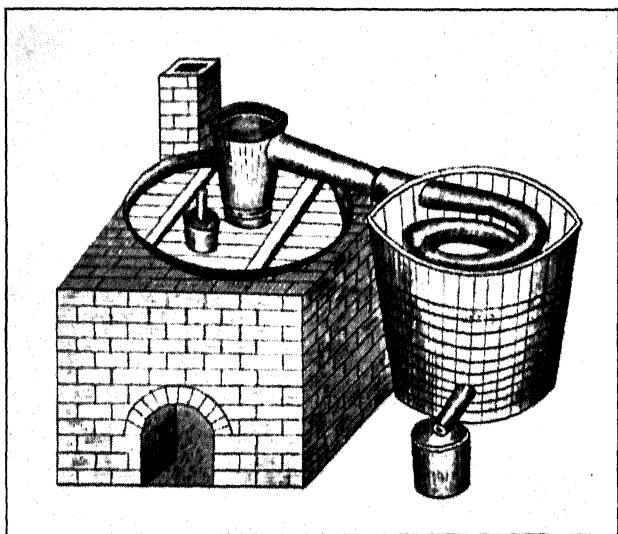



Fig. 14.

Pechapparat aus Nordostrußland.

Die Dampfentwicklung geschieht auch hier in einem gußeisernen Kessel *(A)* von 40 bis 60 Spann Inhalt, der in den Ofen eingemauert, mit zwei runden Henkeln oder Ösen und mit einem Holzdeckel versehen ist. Der Deckel muß natürlich fest und dampfdicht darauf sitzen, was durch einen durch die Ösen des Kessels durchgesteckten Stab *(n)* und Verkitten der Ränder mit einer Masse aus Lehm und Asche erreicht wird. Die eine im Deckel angebrachte Öffnung dient zum Eingießen des Wassers, in die andere, größere, wird aber ein oben geschlossener Cylinder *(D)* eingesteckt. Der Cylinder wird durch ein 1½ Arschin (= 1,06 m) langes Holzrohr *(m)* mit dem senkrechten (ebenfalls hölzernen) Rohre *m'* verbunden; letzteres mündet in das Röhrchen *i*, durch das der Dampf in den Holzbottich eintritt. Alle diese Röhren haben eine innere lichte Weite von etwa 2 Werschok (= 8,88 cm). Zur Regulierung des Dampfstromes dient der Spund *h*. Der Holzbottich *K'* wird aus dicken Brettern von 2 bis 3 Arschin (= 1,42 bis 2,13 m) Höhe und 1½ Arschin (1,06 m)

Durchmesser gemacht, gewöhnlich ist er oben etwas weiter als unten und hat, außer der Dampfzuleitung durch das Rohr *i*, noch zwei Öffnungen: eine kleine runde von 2 bis 3 Werschok (8,88 bis 13,32 cm) Durchmesser unten *(p)* und eine größere quadratische *(O)* im Deckel. Letztere dient zum Einfüllen und

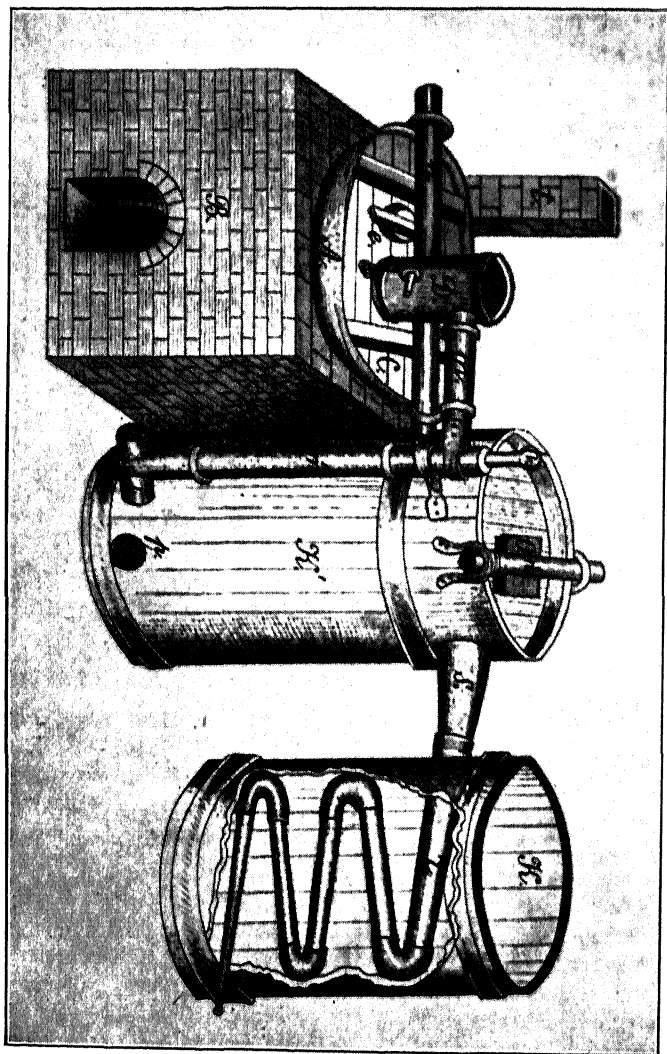



Fig 15.

Coniferennadelöl-Destillierapparat aus dem Gouvernement Wjatka.

Entleeren der Zweigspitzen und muß so groß sein, daß ein Mann hineinsteigen kann, um die Reste der Nadeln durch die untere Öffnung hinauszuwerfen.

Die Zweigspitzen kommen nicht direkt auf den Boden des Bottichs, sondern auf ein 5 bis 6 Werschok (22,22 bis 26,66 cm) vom Boden an-

gebrachtes, auseinandernehmbares, hölzernes Sieb zu liegen. Die in den unteren freien Raum des Bottichs strömenden Dämpfe passieren die Zweigspitzen und gelangen mit dem Öl beladen durch das Rohr *S* in den kupfernen (seltener bleiernen) Kühler. Die Kühlung geschieht durch Wasser oder Schnee in dem Holzbottich *K*. Die Kühler sind manchmal knieförmig, öfter schlangenförmig, wie beim Pechapparat, zuweilen auch „tellerförmig", d. h. zwei oder mehrere tellerförmige Platten werden durch einige Röhrchen verbunden[1] (Fig. 16).

Der zuletzt beschriebene recht verbreitete Destillierapparat wurde in der Folge von verschiedenen Seiten verbessert, besonders was die Dampfentwicklung und Zuleitung anbetrifft. So wurden z. B. liegende cylindrische Dampfkessel eingeführt, bei denen der Dampf durch metallene Röhren dem Holzbottich zugeführt wird, auch wird das im Kühlfaß erwärmte Wasser zuweilen zum Speisen des Kessels verwendet. Die Holzbottiche sind im allgemeinen geblieben, werden aber manchmal zu zweien vereinigt. Die Dampfentwickler stehen immer unter einem Dach, die Destillierbottiche teils im Freien, teils innerhalb des Schuppens, die Kühlgefäße gewöhnlich draußen; das Destillat wird aber zuweilen in eine besondere Abteilung des Dampfentwicklerraumes geleitet, um dort das Öl vom Wasser zu trennen.

Fig. 16.
Kühler „*Maschinka*"
(Durchschnitt).

Die beste Destillationszeit ist im Frühjahr und Sommer, am wenigsten günstig für die Ausbeute ist der Winter. Man destilliert nach Möglichkeit frische Zweigspitzen, da ein längeres Lagern, besonders in größeren Haufen, ungünstig auf die Beschaffenheit des Öls und auf die Ausbeute wirkt. Die Produzenten wissen sehr gut, daß die Ausbeute an Öl um so größer ist, je dichter die Zweigspitzen *(Lapki)* mit Nadeln besetzt sind und je weniger Holz sie enthalten. Auch ist bekannt, daß die Verwendung von gutem Heizholz vorteilhaft ist, da gleichmäßige Feuerung und Dampfentwicklung ebenso günstig für die Qualität des Öls ist wie eine gute Kühlung.

Man gewinnt aus zwei Fuhren Edeltannen- und Rottannenspitzen (zu je etwa 15 Pud) 10 bis 15 Pfund Öl, was einer Ausbeute von 0,83 % bis 1,25 % gleichkommt. Gewöhnlich werden aber nur annähernd 8 Pfund (= 0,66 %) erhalten.

Vor dem Kriege[2]) belief sich die Ausfuhr des Öls auf 100 t im Werte von 5000 £. Das Hauptabsatzgebiet war Deutsch-

[1]) Dieser Kühler trägt den Namen „*Maschinka*".

[2]) Chem. Industrie 49 (1926), 493.

land. Nach dem Kriege erschien das russische Fichtennadelöl — zum ersten Male im Jahre 1923 — wieder auf dem Weltmarkte. Da anfänglich ein ungewöhnlich hoher Preis von 200 £ pro Tonne gezahlt wurde, entwickelte sich die Produktion in Rußland ganz gewaltig. Im Jahre 1925 jedoch trat infolge der zu großen Vorräte eine Absatzstockung mit starkem Preissturz ein, der aber allmählich eine Gesundung der Marktverhältnisse folgte; schließlich erreichten die Preise ihren normalen Stand, nämlich 25 % über dem des Terpentinöls.

Während die Produktion für das Jahr 1925/26 auf 240000 kg geschätzt wurde, ging sie 1926/27 auf etwa 100000 kg zurück[1]).

Eigenschaften. $d_{15°}$ 0,905 bis 0,925; α_D —37° bis —43°; $n_{D20°}$ 1,469 bis 1,473; Estergehalt (Bornylacetat) 29 bis 41 %; S. Z. bis 2,5. Löslich in 10 bis 14 Vol. 80 %igen Alkohols, meist mit geringer Trübung, und in 0,5 bis 1 Vol. 90 %igen Alkohols klar; nur in ganz vereinzelten Fällen Opaleszenz.

Ein Muster eines sibirischen Fichtennadelöls, das im Altaigebirge von *Abies sibirica* Ledeb. gewonnen worden war, zeigte nach B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[2]) von dem Handelsöl abweichende Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,9581, α_D —39,59°, $n_{D20°}$ 1,4748, S. Z. 9,67, E. Z. 139,21 = 48,7 % Bornylacetat, E. Z. nach Actlg. 190,84 = 60,9 % Gesamtborneol. Bei der Verseifung wurden 20 % Borneol erhalten und weitere 20 % mittels Phthalsäureanhydrid abgeschieden.

Zusammensetzung. In den niedrigst, unterhalb 145° siedenden Anteilen ist ein Kohlenwasserstoff C_9H_{14} enthalten (3 bis 4 % des Öls), den O. Aschan[3]) als Santen erkannte. Er hatte folgende Konstanten: Sdp. 140°, $d_{15°}$ 0,8698, $n_{D19,2°}$ 1,46960, inaktiv. Das Nitrosochlorid schmolz bei 109 bis 111°, das Nitrosit bei 124 bis 125°.

Wie in den Nadelölen fast aller Coniferen, findet sich auch im sibirischen Fichtennadelöl Pinen, und zwar sowohl l-α-Pinen[4]) Nitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°), wie β-Pinen[5]).

Ein weiterer Bestandteil ist l-Camphen (etwa 10 %), das durch Fraktionieren in fester Form erhalten werden kann. Über dessen Schmelzpunkt gehen die Angaben der einzelnen Beobachter

[1]) Chem. Industrie 51 (1928), 116.

[2]) Riechstoffindustrie 1926, 158.

[3]) Berl. Berichte 40 (1907), 4918.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 76.

[5]) E. Gildemeister u. H. Köhler, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 418.

auseinander. P. Golubew, der dies Terpen in dem Öle entdeckte, fand zuerst den Schmelzpunkt 30°[1]), später 40 bis 41°[2]) und 50°[3]). J. Schindelmeiser[4]) beobachtete den Smp. 40°, O. Wallach[5]) fand für den gereinigten Kohlenwasserstoff den Schmelzpunkt 39°.

Die Gegenwart von α-Phellandren (Nitrit, Smp. 106 bis 107°) und Dipenten (Dibromhydrat, Smp. 64°; Dichlorhydrat, Smp. 49°; Tetrabromid) wurde von Schindelmeiser[6]) bewiesen. Beide Terpene zusammen machen etwa 5,4 % des Öls aus.

Etwa 30 bis 40 % des Öls bestehen aus l-Bornylacetat[7]). Außerdem scheint noch der Essigester eines anderen Terpenalkohols, vielleicht des Terpineols, zugegen zu sein[8]).

Schimmel & Co. wiesen etwas freien Alkohol in dem Öle nach. Es ist anzunehmen, daß Borneol vorliegt, doch ist dies mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen.

Aus den höchstsiedenden Anteilen gelang es O. Wallach und E. Grosse[9]) ein Sesquiterpen zu isolieren, dessen Trichlorhydrat bei 79 bis 80° schmilzt. Es ist identisch mit Bisabolen (siehe Bd. I, S. 372).

In dem unter „Eigenschaften" erwähnten Öl aus dem Altaigebirge wiesen Rutowski und Winogradowa[10]) Campher (Isoborneol, Smp. 210 bis 211°) nach.

Über die Bildung des ätherischen Öls in den Nadeln von *Abies sibirica* Ledeb. berichten G. W. Pigulewski, W. W. Wladimirova und A. A. Markow[11]). Die Nadeln enthielten 1,3 bis 2 % Öl, dessen Hauptbestandteil (44 bis 51 %) Bornylacetat war[12]). Die Ölausbeute und die

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **20** (1888), 477; Chem. Zentralbl. **1903**, I. 835.
[2]) Chem. Zentralbl. **1905**, I. 95.
[3]) Ebenda **1910**, I. 30. Vgl. auch Chem.-Ztg. **32** (1908), 922.
[4]) Chem. Zentralbl. **1903**, I. 835.
[5]) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, Sitzung vom 20. Juli 1907.
[6]) Apotheker-Ztg. **19** (1904), 815. — Chem.-Ztg. **31** (1907), 759.
[7]) Hirschsohn, Pharm. Ztschr. f. Rußland **30** (1892), 593; Chem. Zentralbl. **1892**, II. 793.
[8]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 76.
[9]) Liebigs Annalen **368** (1909), 19.
[10]) *Loc. cit.*
[11]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **55** (1923), 171; Chem. Zentralbl. **1925**, I. 239.
[12]) Anm. während der Korrektur: Vgl. auch die Arbeit von J. Salkind und S. Sabojew (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **60** [1928], 553; Chem. Zentralbl. **1928**, II. 1448), die außer dem Nadelöl auch das Öl der Rinde von *Abies sibirica* darstellten und untersuchten.

Zusammensetzung der Nadelöle von *Abies sibirica* von Baum zu Baum variierten weniger als bei *Pinus Cembra* (siehe dieses). Bei *Abies sibirica* wuchsen die Nadeln und nahmen an Trockengewicht bis Mitte Juli zu, die Ölausbeute stieg auch noch während des ganzen Augusts. Bei ein- und zweijährigen Nadeln nahm der Ölgehalt eher ab als zu. Die relative Menge des Bornylacetats änderte sich während der Vegetationsperiode kaum.

90. Sibirisches Fichtenzapfenöl.

Ein der Firma Schimmel & Co.[1]) übersandtes Muster von sibirischem Fichtenzapfenöl wies folgende Konstanten auf: d_{15° 0,9538, α_D — 32° 5', nicht völlig löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. S. Z. 5,6, E. Z. 113,9 = 39,9 %, berechnet als Bornylacetat. Vom Nadelöl unterschied es sich durch den etwas schwächeren Geruch sowie durch das höhere spezifische Gewicht und die niedrigere Drehung. Letztere Abweichungen waren aber lediglich durch eine Verharzung veranlaßt, denn nach der Rektifikation des Öls mit Wasserdampf lagen auch diese Werte innerhalb der für das sibirische Fichtennadelöl gültigen Grenzen: d_{15° 0,9207, α_D — 41° 37'. Der Rektifikationsrückstand betrug 8,2 %, die Verharzung war also nicht unbedeutend.

91. Seestrandkiefernadelöl.

E. Belloni[2]) erhielt bei der Destillation der in Südfrankreich gesammelten frischen Knospen der Seestrandkiefer, *Pinus pinaster* Sol. (*P. maritima* Poir.) 0,681 %, bei Verwendung getrockneter Knospen 0,517 % eines hellgrünen ätherischen Öls von aromatischem Geschmack und charakteristischem Fichtennadelgeruch sowie folgenden Konstanten:

A. Öl aus frischen Knospen: d_{15° 0,8810, α_D — 23° 46', $[\alpha]_{D15^\circ}$ — 26,518°, S. Z. 0, E. Z. 7,9, Ester 2,77 % (berechnet als $C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot CH_3$), gebundener Alkohol 2,13 %.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 39.

[2]) „Sull' essenza di gemme di *Pinus maritima* Mill." Milano 1905. Annuario della Soc. chim. di Milano **11** (1905), fascic. 6; Chem. Zentralbl. **1906**, I. 360. Da nach dem Index Kewensis *Pinus maritima* Mill. = *P. halepensis* Mill. ist, so war in der vorigen Auflage dieses Buches das Öl als Aleppokiefernadelöl beschrieben worden. Nun schreibt Tsakalotos in Gazz. chim. ital. **47** (1917), 286, daß Belloni ihm auf seine Anfrage brieflich mitgeteilt habe: „Seine *P. maritima* ist keineswegs die Aleppokiefer, sondern die *P. maritima* der tyrrhenischen Küste und Südfrankreichs." Belloni hat also *P. maritima* Mill. mit *P. maritima* Poir. verwechselt.

B. Öl aus trocknen Knospen: $d_{15°}$ 0,8963, α_D —20° 15′, $[\alpha]_{D15°}$ —22,355°, S. Z. 5,43, E. Z. 8,27, Ester 2,92 % (berechnet als $C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot CH_3$), freier Alkohol 11,9 %, gebundener Alkohol 2,28 %, Gesamtalkohol 14,18 %.

Die Öle sind in 80 %igem Alkohol unlöslich, löslich in 10 Vol. 90 %igen Alkohols; mit 95 %igem und stärkerem Alkohol sind sie mischbar.

Bei der fraktionierten Destillation im Ladenburgschen Kolben gingen über von Öl A: zwischen 155 und 170° 58 % (α_D — 27° 50′), zwischen 170 und 190° 20 % (α_D — 31° 40′), Rückstand 20 %. Von Öl B destillierten von 155 bis 170° 42 % (α_D —26° 42′), von 170 bis 190° 20 % (α_D — 29° 34′), Rückstand 37 %.

Das Öl enthält keine Aldehyde; die freie Säure des aus trocknen Knospen gewonnenen Öls besteht hauptsächlich aus Caprylsäure (etwa 1,396 %). An der Esterbildung scheinen nur niedere Fettsäuren beteiligt zu sein, wahrscheinlich Essigsäure, Propionsäure, Caprylsäure und Laurinsäure. Die Hauptmenge des Öls besteht aus l-α-Pinen mit folgenden Konstanten: Sdp. 155 bis 157°, $d_{15°}$ 0,8618, $[\alpha]_{D15°}$ — 29° 30′. (Nitrosochlorid, Smp. 103°; Nitrolpiperidid, Smp. 118°). Phellandren und Sylvestren waren in der von 170 bis 190° übergehenden Fraktion nicht nachweisbar, wohl aber wahrscheinlich Limonen oder Dipenten. Als alkoholischen Bestandteil fand Belloni[1]) l-Borneol vom Smp. 205°, und zwar mit Hilfe des Phthalsäureanhydridverfahrens.

Öl der Triebe. Durch Ausziehen der Triebe mit Äther erhielten G. Dupont und M. Soum[2]) 7,64 % eines Extraktes (auf Trockensubstanz bezogen), der bei der Wasserdampfdestillation 0,48 % ätherisches Öl mit folgenden Konstanten lieferte: $d_{15°}$ 0,8843, $[\alpha]_D$ — 6,38° (in Äther), $n_{D17°}$ 1,4682, Fraktionen von 157 bis 170°, von 170 bis 180° und darüber.

92. Aleppokiefernadelöl.

Aus den Sprossen der Aleppokiefer, *Pinus halepensis* Mill., gewann D. B. Dorronsoro[3]) in Spanien ein gelblichgrünes,

[1]) Boll. Chim. Farm. **45** (1907), 185; Chem. Zentralbl. **1906**, I. 1552.

[2]) Bull. de l'Inst. du Pin **1927**, 39.

[3]) Memorias de la Real Academia de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales de Madrid **29** (1919); Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 81.

angenehm riechendes Öl mit folgenden Eigenschaften: $d_{19^\circ}^{19^\circ}$ 0,872, α_{D17° — 3° 30′, $[\alpha]_{D17^\circ}$ — 4,013°, S. Z. 0,8, E. Z. 31,9, E. Z. nach Actlg. 51,2. Ester 11,165 % (berechnet als $C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot CH_8$), freier Alkohol 6,21 %, gebundener Alkohol 8,78 %, Gesamtalkohol ($C_{10}H_{18}O$) 14,64 %. Löslich in 25 Vol. 90 %igen Alkohols. Fraktionen bei 710 mm: 168 bis 174°, 18,75 %; 174 bis 180°, 36,60 %; 180 bis 245°, 14,71 %; 245 bis 275°, 19,40 %; 275 bis 300°, 5,80 %.

Außer viel Pinen enthielt das Öl wahrscheinlich Dipenten, wie der Schmelzpunkt des Tetrabromids von 125° vermuten läßt. Auch Äthylfenchylalkohol und sein Essigester waren wahrscheinlich vorhanden, konnten aber noch nicht sicher identifiziert werden.

Im Öl aus den Nadeln der Aleppoföhre Algeriens gelang es E. Grimal[1]) Phenyläthylalkohol nachzuweisen, der bisher nur im Neroli- und Rosenöl aufgefunden war. Grimal hatte die zwischen 120 und 135° (10 mm) übergehende Fraktion des Öls verseift und die mit Äther ausgeschüttelten alkoholischen Bestandteile fraktioniert. Die hierbei von 95 bis 98° (8 mm) übergehenden Anteile lieferten nach Behandlung mit Phthalsäureanhydrid und Verseifen des entstandenen Esters eine sehr aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei gewöhnlichem Druck zwischen 218 und 220° überdestillierte und folgende Konstanten hatte: d_{15° 1,0187, $\alpha_D \pm 0$, n_{D18° 1,52673. Durch die Elementaranalyse, sein Verhalten bei der Oxydation und sein Phenylurethan wurde der Alkohol als Phenyläthylalkohol charakterisiert.

Entgegen der Angabe von Dorronsoro zeigt das Aleppokiefernadelöl nach D. E. Tsakalotos[2]) nicht Linksdrehung sondern Rechtsdrehung.

93. Zirbelkiefernadelöl.

Aus den Nadeln (ohne Zweige) der Arve, Zirbelkiefer oder sibirischen Ceder, *Pinus cembra* L., erhielt F. Flawitzky[3]) bei der Destillation mit Wasserdampf 0,88 % ätherisches Öl. Es hat das Drehungsvermögen $\alpha_D + 29,1^\circ$ und besteht hauptsächlich aus d-α-Pinen (Chlorhydrat, Smp. 135°). Die um 156° siedende Fraktion hat das hohe spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D + 45,04^\circ$.

---

[1]) Compt. rend. **144** (1907), 434.

[2]) Gazz. chim. ital. **47** (1917), 285.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. **45** (1892), 115.

Einige aus den Nadeln und Zweigen der aus der Um von Petersburg stammenden sibirischen Ceder gewonnene Öle verhielten sich nach G. V. Pigulewski[1]) folgendermaßen: Die Ausbeuten betrugen etwa 0,42 bis 1,49 %, $[\alpha]_D$ schwankte zwischen — 0,88 und + 22,96 %. Die niedriger siedende Fraktion (65 bis 78 % des Öls) bestand aus d-Pinen (Sdp. 155,5 bis 156,5°; $[\alpha]_D$ + 36,84°), die hoch siedende Fraktion aus l-Cadinen (Sdp. 135 bis 145° [12 bis 15 mm]; $[\alpha]_D$ — 67,52°).

Aus den Zweigen und Ästen gewann der Autor 0,68 bis 1,70 % eines linksdrehenden ätherischen Öls ($[\alpha]_D$ —29,80 bis —47,76°).

Zehn Muster Zirbelkieferöl, die Schimmel & Co.[2]) aus verschiedenen Teilen Tirols erhalten hatten, waren farblos und erinnerten im Geruch an Latschenkieferöl. Auch die Konstanten waren diesem ähnlich: $d_{15°}$ 0,8616 bis 0,8684, α_D — 11° 38′ bis — 15° 12′, $n_{D20°}$ 1,475 bis 1,478, S. Z. bis 0, E. Z. 3,7 bis 11,2. E. Z. nach Actlg. (1 Bestimmung) 13,1 = 3,6 % $C_{10}H_{18}O$. Die Öle lösten sich mit geringer Trübung in 5 bis 7 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols.

Wie man auf Anfrage mitgeteilt hatte, waren Nadeln und bis 25 mm dicke Zweige zur Destillation gekommen. Dies erklärt vielleicht den Unterschied, der zwischen diesen Tiroler Ölen und dem von Flawitzky untersuchten russischen Zirbelkieferöl besteht, bei dem starke Rechtsdrehung (α_D + 29,1°) festgestellt worden war. Letzteres Öl stammte lediglich aus Nadeln, von denen man die Zweige sorgfältig entfernt hatte[4]).

Um die Bildung und Umwandlung des ätherischen Öls der sibirischen Ceder zu erforschen, untersuchten G. W. Pigulewski, W. W. Wladimirowa und A. A. Markow[3]) während zweier Vegetationsperioden die Nadeln mehrerer Bäume auf Gewicht, Trockengewicht, Ölgehalt und Ölzusammensetzung (teilweise allwöchentlich). Bis Ende Juli wuchsen die Nadeln und nahmen auch an Trockengewicht zu, bis zum Oktober dauerte die Anreicherung des ätherischen Öls. Im zweiten und dritten Lebensjahre der Nadeln blieb ihr Ölgehalt, auf das Gewicht frischer Nadeln bezogen, unverändert, nahm aber, auf das Trockengewicht bezogen, ab. Im Laufe der Zeit nahm die Rechtsdrehung des Öls zu, was auf ein Verschwinden des Cadinens zugunsten des

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **54** (1922), 259; Chem. Zentralbl. **1923**, II. 1028.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 98.

[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **55** (1923), 171; Chem. Zentralbl. **1925**, I. 239.

[4]) Anmerkung während der Korrektur. Ein Öl aus der Krim enthielt α-Pinen, Camphen, tertiäre Alkohole und Sesquiterpene. Rutowski u. Winogradowa, Chem. Zentralbl. **1928**, II. 2516.

Pinens hinwies; ältere Teile (die Spitzen) der Nadeln gaben ein stärker rechtsdrehendes Öl als die jüngeren Teile, deren ätherisches Öl oft linksdrehend war. Die Verfasser vermuten, daß Cadinen sich in Harzsäuren umwandelt.

94. Öl aus den Fruchtzapfen von Abies reginae Amaliae.

Die in den Wäldern Arkadiens wachsende Tanne *Abies reginae Amaliae* Heldr. (*Abies cephalonica* Lk.) enthält in ihren Früchten eine so große Menge ätherischen Öls, daß es beim Zusammendrücken derselben herausquillt. Bei der Destillation der zerquetschten Früchte sind über 16 % ätherischen Öls erhalten worden[1]).

Eigenschaften und Zusammensetzung. Das spez. Gewicht des Öls ist 0,868, sein Drehungswinkel — 5°; es beginnt bei 156° zu sieden, die Siedetemperatur bleibt längere Zeit bei 170° konstant und steigt schließlich bis auf 194°.

Das Öl besteht, wie aus der Elementaranalyse hervorging, zum größten Teil aus Terpenen $C_{10}H_{16}$.

95. Schwarzkiefernadelöl.

Zwei der Firma Schimmel & Co.[2]) übersandte, angeblich aus den Nadeln von *Pinus laricio* Poir. stammende Destillate verhielten sich folgendermaßen: a) $d_{15°}$ 0,8646; α_D + 8° 17′; E. Z. 2,9 = 1,0 % Bornylacetat; löslich in 8 bis 9 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. b) $d_{15°}$ 0,8701; α_D + 3° 29′; E. Z. 9,8 = 3,4 % Bornylacetat; löslich in 8 Vol. 90 %igen Alkohols. Beide Öle hatten einen angenehmen, balsamischen Geruch.

96. Hemlock- oder Spruce-Tannennadelöl.

Herkunft und Gewinnung. Das ätherische Öl der jungen Zweigspitzen der durch ganz Nordamerika von Canada bis Alabama und westlich bis zur Pacificküste verbreiteten Spruce-, Hemlock- oder Schierlings-Tanne (*Tsuga canadensis* Carr.; *Abies canadensis* Michx.) ist häufig das Destillat nicht nur dieser, sondern auch zum Teil oder völlig das der jungen Zweige der ebenso verbreiteten weißen (*Picea canadensis* Sarg.; *P. alba* Lk.) und schwarzen (*Picea nigra* Lk., *P. Mariana* Prel. s. S. 202 u. 213)

---

[1]) Buchner u. Thiel, Journ. f. prakt. Chem. **92** (1864), 109.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 32.

Fichte und auch von *Tsuga heterophylla* Sarg. Bei der Einsammlung der Nadeln oder jungen Zweigspitzen dieser einander sehr ähnlichen, große Waldbestände bildenden Coniferen dürfte schwerlich eine genaue Sonderung stattfinden, so daß das diesen vier Pinaceen entnommene Material oftmals wohl in allen zufälligen Mischungen gemeinsam zur Destillation gelangt. Auch kommen die so gewonnenen Öle in der Annahme der Identität unter dem gemeinsamen Namen „Hemlock"- oder „Spruce oil" in den Handel. Da sie sich in ihren geruchlichen Eigenschaften sehr ähneln, so hat die gemeinsame Verwendung auch keinen Nachteil.

Nach einer amtlichen Nachricht des „United States Forest Service" werden in den Vereinigten Staaten jährlich 40000 bis 50000 Pfund „White"- und „Black"-Spruce-Tannennadelöl und Hemlocktannennadelöl erzeugt[1]).

Eigenschaften. Daß die Konstanten dieses Öls, das aus so verschiedenen Ausgangsmaterialien gewonnen wird, innerhalb weiter Grenzen schwanken, ist nicht überraschend. Im allgemeinen wird d_{15° zwischen 0,900 und 0,930, α_D zwischen − 14 und − 25° liegen[2]).

Die Eigenschaften dreier Handelssorten von Hemlock-Tannennadelöl von 1909 und 1919 werden von D. E. Cable[3]) wie folgt angegeben: $d_{15^\circ}^{20^\circ}$ 0,9190 bis 0,9664, $[\alpha]_{D20^\circ}$ − 14,85 bis − 24,85°, n_{D20° 1,4721 bis 1,4796, S. Z. 1,51 bis 18,45, E. Z. 105,09 bis 115,41, E. Z. nach Actlg. 149,51 bis 150,83, Ester als Bornylacetat 36,78 bis 40,39%, Gesamt-Borneol 41,55 bis 41,74%.

Auffallend an diesen Ölen ist, daß die oberen Werte von spezifischem Gewicht, Brechungsindex und Säurezahl ungewöhnlich hoch sind, woraus zu entnehmen sein dürfte, daß es sich zum Teil um verharzte Produkte handelt.

Zusammensetzung. Das Hemlocköl enthält nach Bertram und Walbaum[4]) l-α-Pinen (Nitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°), l-Bornylacetat und nicht näher bestimmte Sesqui-

---

[1]) Oil Paint and Drug Reporter; Perfum. Record 7 (1916), 258.

[2]) Vgl. auch J. Bertram u. H. Walbaum, Arch. der Pharm. **231** (1893), 294. — Hanson u. Babcock, Journ. Americ. chem. Soc. **28** (1906); 1198. — C. G. Hunkel, Pharm. Review **14** (1896), 35.

[3]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **10** (1921), 170.

[4]) *Loc. cit.*

terpene. Der wertvollste Bestandteil ist das Bornylacetat, dessen Menge im allgemeinen zwischen 35 und 53 % schwankt.

HEMLOCK-TANNENNADELÖLE VON BESTIMMTER BOTANISCHER HERKUNFT. Öl von *Tsuga canadensis* Carr. Fünf aus dem Osten Nordamerikas (Michigan, Wisconsin, New Hampshire, Tennessee, Virginia) stammende Öle, die während der Monate Juni bis August aus den Zweigen und Zweigspitzen in einer Ausbeute von 0,29 bis 0,65 % gewonnen waren, hatten nach Cable[4]) die Konstanten: $d_{15°}^{20°}$ 0,9020 bis 0,9234, $[\alpha]_{D20°}$ — 14,80 bis — 21,65°, $n_{D20°}$ 1,4691 bis 1,4704, S. Z. 0,33 bis 0,70, E. Z. 103,8 bis 147,35, E. Z. nach Actlg. 113,5 bis 171,94, Ester als Bornylacetat berechnet 36,33 bis 51,57 %, Gesamt-Borneol 31,24 bis 47,41 %. Das Öl aus Wisconsin zeichnete sich vor den andern vier Ölen durch seinen hohen Gehalt an Estern und Gesamt-Borneol aus.

Öl von *Tsuga heterophylla* Sarg. Ganz anders als die eben genannten verhielten sich drei ebenfalls von Cable[1]) untersuchte, aus Coeur d'Alene, Idaho, Westamerika, stammende Hemlock-Tannennadelöle, die in den Monaten Mai bis Juli 1920 (Ausbeute 0,32 bis 0,36 %) gewonnen worden waren: $d_{15°}^{20°}$ 0,8444 bis 0,8521, $[\alpha]_{D20°}$ — 6,74 bis — 20,00°, $n_{D20°}$ 1,4790 bis 1,4840, S. Z. 2,57 bis 3,4, E. Z. 6,7 bis 17,25, E. Z. nach Actlg. 19,6 bis 33,4, Ester als Bornylacetat 2,33 bis 6,02 %, Gesamt-Borneol 5,43 bis 9,24 %.

Öl von *Picea nigra* Lk. Ein von E. Kremers[2]) untersuchtes Schwarzfichtennadelöl hatte das spez. Gewicht 0,9228 bei 20° und einen Drehungswinkel $\alpha_{D20°}$ — 36,367°. Bei der fraktionierten Destillation ging das Öl von 160 bis 230° über, die Hauptfraktion von 212 bis 230°. Es enthielt 48,85 % Bornylacetat.

97. Balsamtannennadelöl.

Die frischen Zweigspitzen und jungen Zapfen der nordamerikanischen Balsamtanne *Abies balsamea* Mill. („Balm of Gilead fir") geben bei der Destillation mit Wasserdämpfen ein den vorigen Ölen sehr ähnliches Produkt.

[1]) *Loc. cit.*
[2]) Pharm. Rundsch. (1895), 135.

Eigenschaften und Zusammensetzung. d_{20° 0,8881; α_{D20° — 28,91°. Bei der fraktionierten Destillation gehen über: bis 160° 1,5 %, von 160 bis 170° 47,7 %, von 170 bis 185° 29,2 %, von 185 bis 210° 16,2 %; als Rückstand bleiben 5,4 %.

Balsamtannenöl enthält 17,6 % Bornylacetat. Die zwischen 160 und 165° siedende, linksdrehende Fraktion gab ein Nitrosochlorid vom Smp. 101°; obwohl die erhaltene Menge zu gering war, um weitere Derivate daraus darzustellen, kann man wohl l-α-Pinen als Bestandteil des Öls annehmen[1]).

98. Weymouthkiefernadelöl.

Aus jungen Trieben der Weymouthkiefer, *Pinus strobus* L. („White pine"), die im Januar in Wisconsin gesammelt waren, erhielt E. Kremers[2]) 0,09 % ätherisches Öl, das von 155 bis 285° siedete. In der ersten, von 155 bis 170° siedenden Fraktion, die 30 % des Öls ausmachte, war α-Pinen enthalten (Nitrosochlorid, Smp. 105 bis 106°).

Später untersuchten J. Tröger und A. Beutin[3]) ein aus jungen Frühjahrstrieben in Blankenburg a. H. dargestelltes Öl von folgenden Eigenschaften: d_{15° 0,9012, n_{D20° 1,48274, Drehung im 200 mm-Rohr — 39,7°, Estergehalt 8,6 % (auf $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$ berechnet); Estergehalt nach Actlg. 15,25 %, entsprechend 5,2 % freiem Alkohol im ursprünglichen Öl. Außer l-α-Pinen (Nitrolbenzylamin, Smp. 122°) ließen sich keine Terpene nachweisen. Versuche, den Alkohol zu isolieren, führten zu keinem Resultat.

Bei ihren Untersuchungen über die Bildung des ätherischen Öls in Coniferennadeln haben G. V. Pigulewski und V. V. Vladimirowa[4]) festgestellt, daß der Ölgehalt der Nadeln von *Pinus strobus* L. mit dem Wachstum der Nadeln zunimmt und sein Maximum (1 %) erreicht, wenn die Bildung der Trockensubstanz bereits nachzulassen begonnen hat. Die höher siedenden Bestandteile des Öls nehmen allmählich an Menge ab, wahrscheinlich, weil die Sesquiterpene in nicht flüchtige Produkte verwandelt werden.

99. Douglasfichtennadelöl.

Die Douglasfichte („Red fir", „Yellow fir", „Green fir", „Blue fir", „Western fir"), die den Oregonbalsam (s. S. 129)

[1]) Hunkel, Americ. Journ. Pharm. **67** (1895), 9.
[2]) Pharm. Review **17** (1899), 507.
[3]) Arch. der Pharm. **242** (1904), 528.
[4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **56** (1925), 359; Chem. Zentralbl. **1926**, I. 1217.

liefert, und die zu den verbreitetsten und wertvollsten Bäumen Nordamerikas und der großen Coniferenwaldungen im Nordwesten der Vereinigten Staaten gehört, hat die folgenden botanischen Bezeichnungen[1]: *Pseudotsuga mucronata* Sudw., *P. Douglasii* Carr., *P. Douglasii taxifolia* Carr., *P. Douglasii denudata* Carr., *P. Lindleyana* Carr., *P. taxifolia* Britton, *P. Douglasii* var. *glauca* Mayr, *P. taxifolia* var. *elongata* Lemmon, *Pinus taxifolia* Lambert, *P. Douglasii* D. Don, *P. canadensis* B. Hooker, *P. Douglasii* var. *taxifolia* Antoine, *P. Douglasii* var. *brevibracteata* Antoine, *Abies taxifolia* Poir., *A. mucronata* Raf., *A. mucronata* var. *palustris* Raf., *A. Douglasii* Lindl., *A. Douglasii* var. *taxifolia* Loudon, *Picea Douglasii* Lk., *Picea Douglasii* Bertrand, *Tsuga Douglasii* Carr., *T. Douglasii fastigeata* Carr., *T. Lindleyana* Roezl.

Das Öl der Zweige und Nadeln scheint gewerbsmäßig nicht gewonnen zu werden, es ist aber verschiedentlich zu wissenschaftlichen Untersuchungen dargestellt worden.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Die Douglasfichte kommt, wie schon aus den vielen Synonymis hervorgeht, in zahlreichen Formen und Abarten vor, die zum Teil durch die Verschiedenheit der heimatlichen Klimate bedingt sind. Hieraus erklären sich auch die starken Abweichungen in den Eigenschaften und der Zusammensetzung der einzelnen untersuchten Öle, wie aus den nachfolgenden Ausführungen zu ersehen ist.

Die älteste Untersuchung eines Douglasfichtennadelöls wurde von J. W. Brandel in Gemeinschaft mit M. Sweet[2] an einem in Washington aus frischen Nadeln und Zweigen kleiner Bäume erhaltenen Destillat ausgeführt. d_{28° 0,8680, α_D − 62,5°, S. Z. 0, V. Z. 86,6, entsprechend 34,6 % Bornylacetat, V. Z. nach Actlg. 92,1 (27,18 % freies Borneol). Die Fraktionen, die zwischen 161 und 169° siedeten, bildeten die Hauptmenge des Öls und enthielten Camphen, Smp. 47°. Die bei 175 bis 176° siedende Fraktion roch limonenähnlich, ein Tetrabromid konnte aber daraus, jedenfalls wegen der geringen Menge, nicht erhalten werden. Der Destillationsrückstand (Sdp. über 190°) wurde verseift, worauf der Hauptteil zwischen 180 und 205° siedete.

[1] Rabak, Pharm. Review 22 (1904), 293.
[2] Pharm. Review 26 (1908), 326.

Wie die Oxydation zu Campher (Smp. 171°; Oxim, Smp. 113°) zeigte, war darin Borneol enthalten.

A. W. Schorger[1]) stellte bei in Kalifornien destillierten Ölen (Ausbeute 0,163 %) folgende Eigenschaften fest: $d_{15°}$ 0,8727 bis 0,8759, $\alpha_{D20°}$ —17,02 bis —22,17°, $n_{D15°}$ 1,4758 bis 1,4780, S. Z. 0,65 bis 1,1, E. Z. 11,13 bis 24,25, E. Z. nach Actlg. 27,5 bis 51,78.

Als Bestandteile ermittelte er: 25 % l-α-Pinen (Nitrolpiperidid), 48 % l-β-Pinen (Nopinsäure), 6 % i- oder dl-Limonen (Hydrochlorid; Tetrabromid), Spuren Furfurol (Farbreaktion mit salzsaurem Anilin), 6,5 % Borneol (Oxydation zu Campher), 6,1 % Ester, berechnet als Bornylacetat (die Essigsäure wurde durch die Analyse ihres Silbersalzes gekennzeichnet) und 3 % eines grünen, anscheinend sesquiterpenhaltigen Anteils vom Sdp. 125 bis 205° (20 mm). Camphen war in dem Öl nicht enthalten.

C. T. Bennett untersuchte die Blätteröle zweier von A. Henry und M. G. Flood[2]) botanisch genau bestimmter Douglasfichten.

1. Blätteröl der an der Westküste Nordamerikas heimischen Oregon-Douglasfichte, *Pseudotsuga Douglasii* Carr. 50 lbs. Blätter junger Bäume aus Avondale (England) lieferten bei der Destillation weniger als 0,01 % eines sehr aromatischen ätherischen Öls, das nicht weiter untersucht wurde. Aus älteren, in Buckhold, Berks (England), wachsenden Bäumen wurden 0,11 % Blätteröl mit folgenden Eigenschaften gewonnen: d 0,876, α_D —7°, n_D 1,4835, Ester (als Bornylacetat) 12,4 %. Der Estergehalt war geringer als der des Colorado-Öls, der Geruch war lieblicher. Das Öl enthielt Dipenten oder Limonen; Pinen war, falls überhaupt, nur in ganz geringer Menge vorhanden, da praktisch nichts unter 175° überdestillierte. Ebenso waren nur Spuren von Citral zugegen. Der Hauptbestandteil des Öls scheint Geraniol zu sein, das durch Fraktionieren isoliert wurde. Als Geraniol berechnet, betrug der Gehalt als Gesamtalkohol 31,5 %.

2. Blätteröl der in den Rocky Mountains einheimischen Colorado-Douglasfichte („Blue fir"), *Pseudotsuga glauca* Mayr. Die Blätter mittelgroßer Bäume aus East Liss, Hants (England), lieferten bei der Destillation 0,31 % ätherischen Öls mit folgenden

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. **35** (1913), 1895.
[2]) Perfum. Record **11** (1920), 218.

Konstanten: d 0,905, $\alpha_D - 46°$, $n_{D20°}$ 1,4717, Ester, als Bornylacetat berechnet, 34,5 %. Die Terpene bestanden hauptsächlich aus Pinen.

Außer diesen beiden Arten konnten Henry und Flood noch fünf andre Douglasfichten durch die verschiedenartige Struktur der Blätter voneinander unterscheiden und charakterisieren. Das Blatt der Coloradofichte z. B. hatte die für Xerophyten eigentümlichen Merkmale, war also dem trockenen, kontinentalen Klima der Rocky Mountains angepaßt. Je nach der Varietät ist auch der Geruch der Nadeln verschieden. Während die Oregonfichte angenehm, gleichsam nach Tannenzapfen riecht, hat die Colorado-Art einen strengen, an Terpentinöl erinnernden Geruch.

Vergleicht man die Ergebnisse der Untersuchungen von Brandel und Sweet und von Schorger[1]) mit den Arbeiten von Bennett, so ergibt sich, daß Brandel und Sweet ein Öl von *Pseudotsuga Douglasii* Carr. und Schorger ein dem Colorado-Öl ähnliches Destillat in Händen hatten.

Einen ganz andern Typus stellt ein von E. Alinari[2]) untersuchtes Öl dar. Er gewann aus den Nadeln einer in Italien bei Vallombrosa (Provinz Florenz) wachsenden Douglasfichte (*Pseudotsuga Douglasii* Carr.) durch Wasserdampfdestillation 1,28 % eines gelblichgrünen, aromatisch riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8712, $\alpha_D - 25,43°$, 1,4736, E. Z. 18,87 = 6,6 % Ester (berechnet als Bornylacetat), E. Z. nach Actlg. 52,29 = 9,44 % freie Alkohole. Zwischen 160 und 190° gingen bei der Destillation 82 % des Öls über. Hiervon wurden folgende Fraktionen gewonnen: 160 bis 163° 3,9 %, 163 bis 166° 50,4 %, 166 bis 170° 14,6 %, 170 bis 174° 4,4 %, 174 bis 177° 2 %. Die weitere Untersuchung ergab, daß in dem Öle zum größten Teile β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 125°), ferner Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 79 bis 80°) und Nerol (Diphenylurethan, Smp. 52 bis 56° [53°?]) teils frei, teils an Essigsäure und Caprinsäure (Silbersalz) gebunden vorhanden waren.

100. Nadel- und Zapfenöl von Pinus ponderosa.

Das Öl der Nadeln von *Pinus ponderosa* Laws. („Yellow Oregon pine“, „Western yellow pine“) wird an der Pacificküste

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 59.

[2]) Annali di Chim. applic. 16 (1926), 185.

als Nebenprodukt bei der Fabrikation der sogenannten Waldwolle, die zu Matratzen verwendet wird, gewonnen[1]).

Aus den Nadeln und Zweigen hat Schorger[2]) in einer Ausbeute von 0,04 bis 0,126 % ein hellgelbes bis grünes flüchtiges Öl destilliert von den Eigenschaften: Sdp. 161 (gew. Druck) bis 185° (35 mm), $d_{15°}$ 0,8718 bis 0,8849, $\alpha_{D20°}$ — 15,73 bis — 19,59°, $n_{D15°}$ 1,4789 bis 1,4838, S. Z. 0,67 bis 2,36, E. Z. 3,88 bis 8,1, E. Z. nach Actlg. 24,11 bis 35,68. Das Öl enthielt wahrscheinlich etwa 2 % l-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 102,5°) und als Hauptbestandteil 75 % l-β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126°; Nopinonsemicarbazon, Smp. 188°). Ferner wurden noch nachgewiesen: 6 % Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124°) und vermutlich auch 7 % Borneol (Oxydation zu Campher; zur Bestimmung des Schmelzpunktes reichte die Camphermenge nicht aus). Das Öl enthielt 3,1 % eines hochsiedenden (Sdp. 155 bis 185° bei 35 mm), grünen Körpers: $d_{15°}$ 0,9270, $\alpha_{D26°}$ — 8,39°. Ameisensäure und Essigsäure (Silbersalze) waren sowohl frei als auch verestert anwesend.

Ein nach Edeltannennadelöl riechendes Nadelöl von *Pinus ponderosa* hatte die Eigenschaften[3]): $d_{15°}$ 0,8796, α_D 17° 16′, $n_{D20°}$ 1,48033, S. Z. 0,6, E. Z. 8,6, lösl. in 5,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Etwa 10 % des Öls siedeten von 159 bis 164°. Sie lieferten geringe Mengen eines bei 104° schmelzenden Nitrosochlorids, was auf die Anwesenheit von α-Pinen deutet. Etwa 50 % siedeten von 164 bis 170° (α_D — 18° 18′) und enthielten l-β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126 bis 126,5°).

Aus den Zapfen hat Schorger[2]) 0,063 % hellgrünes Öl destilliert vom Sdp. 164 bis 290°; $d_{15°}$ 0,8757; $\alpha_{D20°}$ 11,48°; $n_{D15°}$ 1,4789; S. Z. 1,27; E. Z. 7,2; E. Z. nach Actlg. 22,41.

In den niedrigst siedenden Anteilen war Furfurol vorhanden (Farbreaktion mit salzsaurem Anilin). Weitere Bestandteile waren: 6 % l-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103°), 60 % l-β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126 bis 127°), 12 bis 13 % Dipenten (Hydrochlorid, Smp. 50°) und das im Nadelöl aufgefundene hochsiedende, grüne Öl.

---

[1]) Scientific American 84 (1901), 344; Pharm. Review 25 (1907), 364.

[2]) Journ. ind. eng. Chemistry 6 (1914), 893.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 27.

101. Nadelöl von Pinus contorta.

Das Öl aus den Zweigen und Nadeln von *Pinus contorta* Loud. („Lodgepole pine") hat Schorger[1]) in einer Ausbeute von 0,234 % gewonnen: $d_{15°}$ 0,8690, α_D — 17,84°, $n_{D15°}$ 1,4831, S. Z. 0,9, E. Z. 6,02, E. Z. nach Actlg. 32,3. Er wies in dem Öl nach: Spuren Furfurol (Reaktion mit Anilin und Salzsäure), etwa 3 % l-α-Pinen (Nitrolpiperidid, Smp. 118°), etwa 6 % l-Camphen (Überführung in Isoborneol, Smp. 205 bis 207°), 19 % l-Phellandren (Nitrit, Smp. 102°) und Dipenten (Dihydrochlorid, Smp. 49°) und 7 % Cadinen (Hydrochlorid, Smp. 117 bis 118°; das Hydrochlorid drehte links, das Cadinen rechts). Eine Fraktion vom Sdp. 205 bis 235° lieferte bei der Oxydation ein intensiv nach Campher riechendes Öl und Anissäure (Smp. 183 bis 184°). Vermutlich sind also auch Borneol und Methylchavicol in dem Öl vorhanden.

102. Nadelöl von Pinus heterophylla.

Ein von A. W. Schorger[2]) im Florida National Forest aus den Nadeln und Zweigen von *Pinus heterophylla* Ell. („Cuban pine") in einer Ausbeute von 0,271 % gewonnenes Öl zeigte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8877 bis 0,8894, $\alpha_{D28°}$ — 32,09 bis — 35,67°, $n_{D15°}$ 1,4845 bis 1,4869, S. Z. 0,69, E. Z. 10,16, E. Z. nach Actlg. 46,26 bis 53,81. Für das Nadelöl (Ausbeute 0,193 %) wurde ermittelt: $d_{15°}$ 0,8895, $\alpha_{D28°}$ — 36,54°, $n_{D15°}$ 1,4880, S. Z. 0,78, E. Z. 8,75, E. Z. nach Actlg. 43,46. Das Öl enthielt Furfurol (Farbreaktion mit salzsaurem Anilin), 3,9 % l-α-Pinen (Nitrolpiperidid, Smp. 117 bis 118°), 10 % l-Camphen (Überführung in Isoborneol und Campher), 35,4 % l-β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 125°), 8,3 % Dipenten (Dihydrochlorid, Smp. 49°; Tetrabromid, Smp. 115 bis 117°; vermutlich enthielt das Öl auch etwas Limonen), verestertes und freies l-Borneol (14 %) (Smp. 201 bis 202°, aus dem sauren Phthalat gewonnen), Capryl- (?) und Caprinsäure (?) (Silbersalze), und etwa 19 % Cadinen. Das Cadinendihydrochlorid schmolz bei 118° und drehte links, während die Cadinenfraktion (Sdp. 270 bis 280°) α_D + 14,76° zeigte.

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry 7 (1915), 24.
[2]) Ebenda 6 (1914), 723.

Über ein Nadelöl von *Pinus heterophylla*, das sie aus Nordamerika erhalten hatten, berichten Schimmel & Co.[1]. Es hatte einen dem Edeltannennadelöl ähnlichen Geruch, der gleichzeitig an höhere Fettaldehyde erinnerte, und folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8879, α_D — 35° 23′, $n_{D20°}$ 1,48568, S. Z. 0,6, E. Z. 10,1, löslich in 7 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols mit Trübung. Etwa 70 % des Öls destillierten bis 72° (3 mm) über. Der Rückstand bildete mit abgestumpfter Bisulfitlösung wenig einer festen Bisulfitlösung, die, mit Soda im Dampfstrom destilliert, Spuren eines halbfesten Körpers lieferte, dessen Geruch deutlich an Laurinaldehyd erinnerte. Das Semicarbazon blieb salbenartig und konnte, der geringen Menge wegen, nicht gereinigt werden.

In den bis 72° (3 mm) übergehenden Anteilen wurden nachgewiesen: l-α-Pinen (Sdp. 162°; α_D — 24° 37′; Nitrosochlorid, Smp. 103 bis 104°; Nitrolbenzylamin, Smp. 123 bis 123,5°), l-β-Pinen (Sdp. 162 bis 163°; Nopinsäure, Smp. 125 bis 126°) und vielleicht auch Camphen. Bei der Hydratisierung der von 162 bis 163° siedenden Kohlenwasserstoffe bildete sich eine deutlich nach Isoborneol riechende feste Masse, aus der durch Oxydation mit Beckmannscher Mischung ein wie Campher riechendes Produkt entstand. Zur Reinigung reichte die vorhandene Menge nicht aus.

103. Nadel- und Zapfenöl von Pinus palustris.

Aus den Nadeln und Blattzweigen von *Pinus palustris* Mill. („Longleaf pine") hat Schorger[2] 0,401 % Öl destilliert von den Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8829 bis 0,8849, $\alpha_{D28°}$ — 26,38 bis — 30,49°, $n_{D15°}$ 1,4818 bis 1,4824, S. Z. 0,66, E. Z. 6,75, E. Z. nach Actlg. 36,53 bis 46,37. Bestandteile: Furfurol (Farbreaktion mit Anilinchlorhydrat), 8,6 % l-α-Pinen (Nitrolpiperidid, Smp. 119°), etwa 14 % l-Camphen (Überführung in Isoborneol, Smp. 207 bis 210°), 44 % l-β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126 bis 127°), 5 % Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124°), 10 % l-Borneol (saures Phthalat, Smp. 201 bis 202°; Überführung in Campher), 10,7 % Cadinen (Dihydrochlorid, Smp. 117 bis 118°).

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 27.
[2]) Journ. ind. eng. Chemistry 6 (1914), 723.

Das Öl der Nadeln (Ausbeute 0,417 %) zeigte: $d_{15°}$ 0,8841, α_D —32,50°, $n_{D15°}$ 1,4834, S. Z. 0,67, E. Z. 5,91, E. Z. nach Actlg. 40,46. Es hatte dieselben Bestandteile wie das aus den Blättern und Zweigen gewonnene Öl: 2 % l-α-Pinen, 12 bis 13 % l-Camphen, 50 % l-β-Pinen, 5 % Dipenten, 9,8 % l-Borneol und 11 % Cadinen.

Ein von Schimmel & Co.[1]) untersuchtes Nadelöl von *Pinus palustris* hatte einen an Edeltannennadelöl erinnernden Geruch. $d_{15°}$ 0,8849; α_D — 30° 15′; $n_{D20°}$ 1,48277; S. Z. 0,9; E. Z. 4,6; löslich in 6 Vol. 90 %igen Alkohols mit geringer Opalescenz. Etwa 57 % des Öls gingen bis 40° (6 mm) über. Aus dem Rückstand wurden mit Hilfe von abgestumpfter Bisulfitlösung Spuren eines nach Laurinaldehyd riechenden Körpers abgeschieden. In den niedrig siedenden Fraktionen vom Sdp. 164 bis 165° ($d_{15°}$ 0,8701; α_D —17°) wurden l-α-Pinen (Nitrolbenzylamin, Smp. 123 bis 124°) und β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 125,5 bis 126°) nachgewiesen. Aus 18 g dieser Fraktion wurden durch einmalige Oxydation 5 g gereinigtes nopinsaures Natrium gewonnen.

Für das Zapfenöl bestimmte Schorger[2]) folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8756, $\alpha_{D28°}$ —9,22°, $n_{D15°}$ 1,4760, S. Z. 0,42; E. Z. 3,95, E. Z. nach Actlg. 31,07. Die Zusammensetzung war: 39,6 % d-α-Pinen (Nitrolpiperidid, Smp. 118 bis 119°), 12 % l-Camphen (Isoborneol, Smp. 208 bis 210°), 25 % l-β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 125 bis 126°), etwa 7 % Dipenten (Tetrabromid, Smp. 123 bis 124°), 1,4 % l-Borneol (Smp. 202 bis 203°) und etwa 2 % Cadinen (Hydrochlorid, Smp. 116 bis 117°).

In den Ölen von *Pinus palustris* kommen vielleicht Capryl-, Capron- und Önanthylsäure vor, und zwar verestert mit Borneol. Bemerkenswert ist die Anwesenheit von rechtsdrehendem α-Pinen im Zapfenöl von *Pinus palustris,* während die Nadeln und Zweige dieser Conifere l-α-Pinen enthalten.

104. Nadel- und Zapfenöl von Pinus Lambertiana.

Das Öl aus den Nadeln und Zweigen von *Pinus Lambertiana* Dougl. („Sugar pine"), hat Schorger[3]) in einer Aus-

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 27.

[2]) Journ. ind. eng. Chemistry 6 (1914), 723.

[3]) Ebenda 6 (1914), 893.

beute von 0,045 bis 0,120 % gewonnen. Sdp. 158 bis 250°; $d_{15°}$ 0,8676 bis 0,8738; $\alpha_{D20°}$ — 11,07 bis — 16,50°; $n_{D15°}$ 1,4777 bis 1,4795; S. Z. 0,68 bis 2,38; E. Z. 2,22 bis 5,91; E. Z. nach Actlg. 23,25 bis 32,04. Das Öl enthielt Spuren Furfurol (Farbreaktion), etwa 20 % l-α-Pinen (Nitrolpiperidid, Smp. 119°), 51 % l-β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126°; Nopinonsemicarbazon, Smp. 188,5°), 12 % Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124°; Dihydrochlorid, Smp. 50°), 8 % l-Borneol (Oxydation zu Campher), gebundene Essigsäure und höhere Fettsäuren, sowie hochsiedende, grün gefärbte Anteile.

Das Öl der Zapfen ist nach Schorger ein hellgrünes Öl vom Sdp. 159,5 bis 290°. Ausbeute 0,318 %; $d_{15°}$ 0,8692; $\alpha_{D20°}$ — 23,18°; $n_{D15°}$ 1,4771; S. Z. 0,63; E. Z. 3,75; E. Z. nach Actlg. 17,04. Es enthält Spuren Furfurol (Farbreaktion), 22 % l-α-Pinen (Nitrolpiperidid, Smp. 116°), 21 % l-Camphen (Überführung in Isoborneol, Smp. 211 bis 212°), 39 bis 40 % l-β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126°; Nopinonsemicarbazon, Smp. 188 bis 188,5°), 4 bis 5 % Dipenten (Dihydrochlorid, Smp. 49 bis 50°) und 1 % eines hochsiedenden Anteils, vielleicht eines Sesquiterpens.

105. Nadelöl von Pinus Sabiniana.

Während das Terpentinöl von *Pinus Sabiniana* Dougl. zum größten Teil aus n-Heptan besteht, enthält, wie Schorger[1]) festgestellt hat, das in einer Ausbeute von 0,078 bis 0,102 % aus den Nadeln und Zweigen dieser Conifere gewonnene Öl hauptsächlich Terpene und nur 3 % Heptan, das an seinen Eigenschaften (Sdp. 98,5° bis 101°; $d_{15°}$ 0,7013) erkannt wurde. Das Öl hat die Konstanten: $d_{15°}$ 0,8517 bis 0,8566, $\alpha_{D20°}$ — 20,93 bis 38,36°, $n_{D15°}$ 1,4670 bis 1,4708, S. Z. 1,41 bis 2,05; E. Z. 6,77 bis 11,98, E. Z. nach Actlg. 25,86 bis 37,16. Die Bestandteile sind: etwa 59 % l-α-Pinen (Nitrolpiperidin, Smp. 117°), 18 % l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°) und etwa 3 % grünes Öl vom Sdp. 265 bis 290°. Ferner lieferte eine verseifte Fraktion vom Sdp. 206 bis 235° bei der Oxydation Anissäure (Smp. 154°), was auf Methylchavicol deutet.

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry 7 (1915), 24.

106. Nadel- und Rindenöl von Abies concolor.

Aus den Nadeln und Zweigen der in den gebirgigen Teilen der westlichen Vereinigten Staaten vorkommenden *Abies concolor* (Gord.) Parry („White fir") erhielt Schorger[1]) bei der Destillation durchschnittlich 0,128 % Öl von folgenden Eigenschaften: d_{15° 0,8720 bis 0,8777, 20,11 bis −27,94°, n_{D15° 1,4781 bis 1,4796, S. Z. 1,01 bis 1,81, E. Z. 12,52 bis 27,34, E. Z. nach Actlg. 47,84 bis 55,51. Folgende Körper wurden in dem Öl aufgefunden: Furfurol (Farbreaktion mit Anilinhydrochlorid), 12 % l-α-Pinen (Nitrolpiperidid, Smp. 118,5°), 8 % l-Camphen (Überführung in Isoborneol), 42 % l-β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126,5 bis 127°), 15 % l-Phellandren (Nitrit, Smp. 102°), 9,5 % l-Borneol (Oxydation zu Campher, Semicarbazon, Smp. 236 bis 237°) und ein grün gefärbtes Öl vom Sdp. 240 bis 310°. Das Borneol kommt auch als Acetat in dem Öl vor; die Essigsäure wurde durch ihr Silbersalz gekennzeichnet.

Die Rinde enthält 0,095 % Öl (d_{15° 0,8767 und 0,8702; α_{D20° −20,95 und −20,15°; n_{D15° 1,4833 und 1,4809; S. Z. 1,22 und 0,87; E. Z. 6,38 und 6,43; E. Z. nach Actlg. 23,34 und 20,45), dessen Zusammensetzung folgende war: Spuren Furfurol (Farbreaktion mit Anilinhydrochlorid), 9 % l-α-Pinen (Nitrolpiperidin, Smp. 118°), 60 % l-β-Pinen (Nopinonsemicarbazon, Smp. 188°), etwa 13 % Dipenten (Dihydrochlorid, Smp. 49 bis 50°; ein festes Bromid wurde nicht erhalten) sowie 7 % eines grünen Öls vom Sdp. 250 bis 300°.

107. Nadelöl von Abies magnifica.

Aus den Zweigen und Nadeln von *Abies magnifica* („Red fir") gewann Schorger[2]) 0,154 % hellgrünes Öl von stechendem, unangenehmem Geruch. d_{15° 0,8665; α_D 16,70°; n_{D15° 1,4861; S. Z. 0,75; E. Z. 9,93; E. Z. nach Actlg. 36,22. In dem Öl waren anwesend: Spuren Furfurol (Anilin-Salzsäure-Reaktion), etwa 18 % l-β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126 bis 127°), 50 % l-Phellandren (Nitrit, Smp. 102 bis 103°), 7,5 % l-Borneol (Oxydation zu Campher) und etwa 13 % grünes Öl vom Sdp. 225 bis 260°.

---

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry 6 (1914), 809.

[2]) Ebenda 7 (1915), 24.

108. Zapfenöl von Abies pindrow.

Zwei aus den Zapfen und jungen Sprossen der indischen Silbertanne, *Abies pindrow* (Royle) Spach, destillierte, angenehm balsamisch riechende Öle hatten nach Schimmel & Co.[1]) folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8647 und 0,8655, α_D — 10° 59′ und — 10° 41′, $n_{D20°}$ 1,47328 und 1,47220, S. Z. 0,3 und 0, E. Z. 6,5 und 8,4 (= 2,3 und 2,9 % Ester, berechnet auf Bornylacetat) löslich in 3 Vol. und in 6 Vol. 90 % Alkohols.

Durch Dampfdestillation der Nadeln erhielt J. L. Simonsen[2]) 2,5 % eines farblosen, stark nach Terpentinöl riechenden Öls mit folgenden Eigenschaften[2]): $d_{80°}^{80°}$ 0,8558, $[\alpha]_{D80°}$ — 10,38°, $n_{D80°}$ 1,4667, S. Z. 0,3, V. Z. 5,3, V. Z. nach Actlg. 15,44. Bei der Destillation unter vermindertem Druck (100 mm) gingen 90 % des Öls bis 120° über. Hieraus wurden bei 699 mm Druck folgende Fraktionen gewonnen: 154 bis 158°: 55,9 % (d-α-Pinen), 158 bis 160°: 11,9 % (Gemisch von α- und β-Pinen), 160 bis 164°: 6,8 % (Gemisch von α- und β-Pinen), 164 bis 167°: 4,2 % (l-β-Pinen), 167 bis 180°: 10,3 % (l-Limonen und vielleicht Dipenten enthaltend) und über 180°: 10,6 %, woraus zusammen mit der über 120° (bei 100 mm) siedenden Fraktion l-Terpineol, l-Terpinylnonylat und zwei isomere Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{24}O$ isoliert wurden.

109. Einige seltenere amerikanische Fichtennadelöle.

Die Öle aus den Nadeln oder den Zapfen und Zweigen einiger amerikanischer Coniferen, deren einwandfreie Identifizierung aber nicht möglich ist, da die Autornamen bei den botanischen Bezeichnungen fehlen, sind von R. E. Hanson und E. N. Babcock[3]) dargestellt und untersucht worden.

Picea Mariana[4]) („Black spruce"). Die Ausbeute an Nadelöl betrug 0,57 %; $d_{19°}$ 0,9274 (s. Hemlocktannennadelöl, S. 200).

Picea canadensis[5]) („Cat spruce"). Von dieser Art wurden Nadeln und Zapfen destilliert. Erstere lieferten 0,103 % Öl;

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 5; **1923**, 3.

[2]) Indian Forest Rec. 8 (1922), 368; Journ. Soc. chem. Ind. **41** (1922), A. 646.

[3]) Journ. Americ. chem. Soc. **28** (1906), 1198.

[4]) *Picea Mariana* Prel. = *Picea nigra* Lk.

[5]) *Picea canadensis* Lk. = *Tsuga canadensis* Carr.

$d_{15°}$ 0,9216; 25,7 % Ester, berechnet als Bornylacetat. Der Geruch des Öls läßt auf die Anwesenheit von Limonen oder Dipenten schließen. Die Zapfen ergaben 0,25 % eines gelben, gleichfalls limonenartig riechenden Öls; $d_{15°}$ 0,899 (einige Zeit nach der Destillation) (s. Hemlocktannennadelöl, S. 200).

Picea rubens[1]) („Red spruce"). Auch von dieser Art wurde das Öl der Nadeln und Zapfen untersucht. Die Ausbeute an Nadelöl betrug 0,204 %; $d_{16°}$ 0,9539; 66,2 % Bornylacetat; 7,76 % freies Borneol. Der Geruch des Zapfenöls war terpentinölartig, die Ausbeute betrug 0,38 %; $d_{15°}$ 0,860.

Pinus rigida (Mill.?) („Pitch pine"). 12 kg Blätter und Zweige lieferten nur 0,2 ccm eines gelben, außerordentlich stechend riechenden Öls, das zu einer Untersuchung nicht ausreichte.

Pinus resinosa (Sol.?) („Red pine", „Norway pine"). Auch die von diesem Öl erhaltene Menge war für eine chemische Untersuchung zu gering, die Ausbeute betrug nur 0,001 %. Die Färbung des Öls war bräunlich rot, der Geruch stechend und unangenehm.

Über das von denselben Autoren beschriebene amerikanische Lärchennadelöl siehe Seite 215.

Aus den Zweigen und Nadeln von Coniferen aus dem Staate Colorado hat J. Swenholt[2]) durch Destillation mit gespanntem Wasserdampf verschiedene Öle erhalten.

Das Öl von *Picea Engelmanni* („Engelmann spruce") roch deutlich nach Campher. Die Konstanten waren: d 0,8950, $\alpha_D + 3° 51'$, V. Z. 24,15, entsprechend 8,5 % Bornylacetat.

Das Öl von *Pinus Murrayana* (*P. contorta*, „Lodgepole pine") hatte einen angenehmen Geruch, der nicht an Terpentinöl erinnerte. V. Z. 51,87, entsprechend 18 % Bornylacetat.

Öl von *Pinus edulis* („Piñon pine"). Das Öl roch gleichfalls angenehm, nicht terpentinähnlich. Konstanten: d 0,8653, $\alpha_D - 7° 13'$, V. Z. 17,55, entsprechend 6 % Bornylacetat. Wahrscheinlich ist im Kohobationswasser des Öls Ameisensäure enthalten.

---

[1]) *Picea rubens* Sarg. = *P. rubra* Lk.

[2]) Midland Drugg. and Pharm. Review 43 (1909), 611.

Öl von *Pinus flexilis*: d 0,8670, $\alpha_D + 8° 1'$, V. Z. 43,14, entsprechend 15 % Bornylacetat.

110. Zapfen- und Nadelöl von Pinus excelsa.

Ein Schimmel & Co.[1]) unter dem Namen „Oil of pine cone" aus Indien zugegangenes Destillat aus den Fruchtzapfen der dort als „Indian blue pine" bekannten Himalaya-Weymouthskiefer, *Pinus excelsa* Wall., war von blaßgelber Farbe und hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8757, $\alpha_D - 32° 45'$, $n_{D20°}$ 1,47352, S. Z. 0,5, E. Z. 5,6 entsprechend 2,0 % Bornylacetat, lösl. in 5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols.

Das durch Destillation der Nadeln und jungen Triebe gewonnene hellgelbe Öl besteht nach J. L. Simonsen[2]) in der Hauptsache (zu 84 %) aus l-α-Pinen und l-β-Pinen. Die höher siedenden Fraktionen enthalten l-Limonen, l-Terpineol, Borneol, ein Sesquiterpen und einen Sesquiterpenalkohol. Ferner sind Essig-, Butter- oder Isobutter-, Capryl- und vielleicht Laurinsäure zugegen.

111. Lärchennadelöle.

Die Nadeln der europäischen Lärche, *Larix decidua* Mill. (*Larix europaea* DC.) geben bei der Destillation nur 0,22 % Öl vom spez. Gewicht 0,878; $\alpha_D + 0° 22'$[3]). Es löst sich in 5 und mehr Teilen 90 %igen Alkohols. V. Z. 23,3, V. Z. nach Actlg. 46.

Bei der fraktionierten Destillation gingen über: Von 160 bis 165° 30 % ($\alpha_D + 4° 15'$), von 165 bis 170° 24 %, von 170 bis 180° 16 %, von 180 bis 190° 8 %, von 190 bis 200° 4 %, von 200 bis 230° 9 %; Rückstand 9 %.

Das Öl der amerikanischen Lärche, *Larix pendula* Salisb. (*Larix americana* Michx.) ist von R. E. Hanson und E. N. Babcock[4]) dargestellt worden. Die Ausbeute des aus Nadeln und Zweigen destillierten Öls betrug 0,149 %; $d_{15°}$ 0,8816; Estergehalt 15,1 % (berechnet auf Bornylacetat). Das Öl besteht größtenteils aus α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 108°).

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 125.
[2]) Indian For. Rec. **9** (1923), 341; Journ. chem. Soc. **124** (1923), I. 935.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1897**, 66.
[4]) Journ. Americ. chem. Soc. **28** (1906), 1198.

112. Libanon-Cedernöl.

Aus echtem Cedernholz[1]) von *Cedrus libani* Barr. (*C. libanotica* Lk., *Pinus cedrus* L.; *Abies cedrus* Poir.; *Larix cedrus* Mill.) erhielten Schimmel & Co.[2]) bei der Destillation etwa 3,5 % citronengelbes Öl von angenehm balsamischem, gleichzeitig an Methylheptenon und Thujon erinnerndem Geruch mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,940 bis 0,947, $\alpha_D + 68$ bis $+ 86^\circ$, n_{D20° 1,5125 bis 1,5134, S. Z. 0,5 bis 1,5, E. Z. 2 bis 3,0, E. Z. nach Actlg. 19,8; lösl. in 5 bis 6 Vol. 95 %igen Alkohols. Seine Siedetemperatur liegt in der Hauptsache zwischen 270 und 290°, und zwar gingen aus einem gewöhnlichen Fraktionierkölbchen bei 754 mm Druck über: zwischen 270 und 275° 30, zwischen 275 und 280° 40, zwischen 280 und 285° 14 und zwischen 285 und 290° 6 %; der Destillationsrückstand betrug 10 %.

Massy[3]) erhielt aus Cedernholzspänen durch Wasserdestillation etwa 6 % Öl mit folgenden Konstanten: Sdp. zwischen 270 und 290°, d_{15° 0,9570, $\alpha + 43,46^\circ$, S. Z. 0,70, V. Z. 4,84, E. Z. nach Actlg. 33,77, löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols, unvollständig löslich in 100 Teilen 85 %igen Alkohols.

Aus dem Terpentin der Libanon-Ceder hat L. Reutter[4]) durch Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd ein ätherisches Öl gewonnen von den Eigenschaften: d_{15° 0,8802, $\alpha_D - 13^\circ 36'$, n_{D20° 1,48567. Es enthält Borneol (Smp. 203°).

113. Himalaya-Cedernöl.

Herkunft. Die botanische Stellung der Himalaya-Ceder („Deodar tree") ist noch unsicher. Einige Autoren betrachten sie als eine gute Art (*Cedrus deodara* Loud.), während andere sie für eine Varietät von *C. libani* halten[5]).

Bei der Destillation des Holzes wurde 2,5 % ätherisches Öl erhalten[6]).

---

[1]) Eine Liste der als „Cedernholz" bezeichneten Hölzer findet sich auf S. 267.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 130.

[3]) Chimie et industrie 8 (1922), 464.

[4]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **51** (1913), 472.

[5]) Roberts, Journ. chem. Soc. **109** (1916), 791.

[6]) Bull. Imp. Inst. **21** (1923), 501.

Eigenschaften[1] [2] [3]. Die Konstanten des angenehm balsamisch riechenden Öls, das bisher viermal dargestellt worden ist, waren folgende: $d_{15°}$ 0,9530 bis 0,9756, α_D + 34 bis + 53°, $n_{D20°}$ 1,515 bis 1,523, S. Z. 1,6 bis 5,6, E. Z. 4,9 bis 20,5, E. Z. nach Actlg. 30,8 bis 39,2. Eins der untersuchten Öle war in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol löslich, zwei andere waren nicht völlig darin löslich.

Zusammensetzung. In den ersten, von 258 bis 265° siedenden Anteilen ist, wie Schimmel & Co.[2] zuerst nachwiesen, ein Keton $C_9H_{14}O$ enthalten, dessen Semicarbazon bei 158° (oder 163 bis 164°[1]) schmilzt und das, wie Roberts vermutete, und wie Simonsen und Rao bestätigten, identisch ist mit p-Methyl-Δ^3-tetrahydroacetophenon, eine Verbindung, die Stephan und Helle[4] bei der Oxydation des β-Terpineols erhalten haben. Dasselbe Keton ist auch wahrscheinlich im Atlas-Cedernöl (s. dieses) enthalten.

Den Hauptbestandteil des Öls bildeten Sesquiterpenverbindungen, von denen Roberts ein Sesquiterpen isolierte, das bei 262 bis 265° (151 bis 153° bei 19 mm) siedete: $d_{15°}$ 0,9276, $\alpha_{D20°}$ + 14°36′, $n_{D21°}$ 1,5170. Es gab in eisessigsaurer Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe Färbung wie Cadinen. Feste Abkömmlinge wurden von dem Sesquiterpen nicht erhalten. Das Öl enthielt ferner geringe Mengen (etwa 0,1 %) eines Phenols, das durch eine Benzoylverbindung vom Smp. 70° gekennzeichnet wurde. In den Verseifungslaugen des Öls fand Roberts ein Gemisch von Capron-, Önanthyl- (Analyse der Silbersalze) und Stearinsäure (Smp. 71°; Analyse des Silbersalzes).

Simonsen und Rao fanden in dem Öl noch einen Sesquiterpenalkohol: Sdp. 202 bis 204° (55 mm), d 0,9578, $[\alpha]_{D30°}$ + 38,41°, $n_{D30°}$ 1,515. Ein Phenol, Önanthyl- und Stearinsäure konnten nicht nachgewiesen werden, dagegen Ester der Butter- und Capronsäure und eine nicht näher identifizierte Säure vom Schmelzpunkt 110°.

[1] Roberts, Journ. chem. Soc. **109** (1916), 791.

[2] Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 54.

[3] Simonsen u. Rao, Indian Forest Rec. (1922), 111; Journ. Soc. chem. Ind. **42** (1923), A. 29.

[4] Berl. Berichte **35** (1902), 2151.

Bei dem Öl, das aus den Nadeln der Himalaya-Ceder in einer Ausbeute von 0,056 % erhalten war, wurde festgestellt[1]): $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,8614, α_D — 24,2°, n_{D20° 1,4773, S. Z. 0,81, E. Z. 8,7, E. Z. nach Actlg. 35,68, nicht löslich in 90 %igem Alkohol.

114. Atlas-Cedernholzöl.

Herkunft und Gewinnung. Das Atlas-Cedernöl wird in Algier aus dem Holze der der Libanonceder nahe verwandten Atlasceder, *Cedrus atlantica* Manetti, gewonnen[2]); Ausbeute 3 bis 5 %. Das Öl, das der Fabrikant als „Libanol-Boisse" bezeichnet, wird als Arzneimittel bei Bronchitis, Tuberkulose, Blennorrhöe sowie bei Hautkrankheiten verwendet.

Eigenschaften. Dickliche, hellbraune, balsamisch riechende Flüssigkeit. d_{15° 0,945 bis 0,968; α_D + 43 bis + 62°; n_{D20° 1,512 bis 1,517; S. Z. bis 2,0; E. Z. 3 bis 11; E. Z. nach Actlg. 30 bis 46, entsprechend 12 bis 19 % $C_{15}H_{26}O$; lösl. in 1 bis 10 Vol. 90 %igen Alkohols; die Löslichkeit steigt mit dem Gehalt an Sesquiterpenalkohol[3]).

Verschiedene von R. Massy[4]) in Marokko gewonnene Atlas-Cedernöle hatten folgende Konstanten: d 0,9384 bis 0,9587, α + 35,27° bis + 49,23°, n 1,5061 bis 1,5132, löslich in 1 bis 6 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 0,50 bis 2,16, E. Z. 3,75 bis 8,86, E. Z. nach Actlg. 28,26 bis 40,01.

Zusammensetzung. Nach E. Grimal[5]) gehen bei der Destillation 80 % des Öls zwischen 270 und 295° über. Es wurden in den zuerst übergehenden Anteilen kleine Mengen von Aceton nachgewiesen und etwa 5 % einer zwischen 180 bis 215° siedenden Fraktion gewonnen, die ein Keton $C_9H_{14}O$ enthielt. Dieses lieferte ein Semicarbazon vom Smp. 159 bis 160° und ein flüssiges Oxim, das beim Bromieren ein bei 132 bis 133° schmelzendes Dibromid

---

[1]) Rutowski, Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut Moskau 1925, Heft 11.

[2]) Trabut, Sur l'huile de Cèdre de l'Atlas. Bull. Sciences pharmacol. **1900**, 262; Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 61; April **1902**, 11; Oktober **1902**, 25.

[3]) Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co.

[4]) Bull. de la Soc. des Sc. naturelles du Maroc; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 5.

[5]) Compt. rend. **135** (1902), 582, 1057.

gab. Das Keton ist zweifellos identisch mit dem im Himalaya-Cedernöl nachgewiesenen p-Methyl-Δ^8-tetrahydroacetophenon.

Ferner wurde aus den höher siedenden Teilen des Öls als Hauptbestandteil d-Cadinen erhalten von folgenden Eigenschaften: Sdp. 273 bis 275°, d 0,9224, $[\alpha]_{D20°}$ + 48° 7′, $n_{D20°}$ 1,5107. Das aus ihm dargestellte Chlorhydrat hatte den Smp. 117 bis 118°, $[\alpha]_{D20°}$ + 25° 40′. Das aus dem Chlorhydrat mit Natriumacetat in Eisessiglösung regenerierte Cadinen zeigte folgende Konstanten: Sdp. 274 bis 275°, d 0,9212, $[\alpha]_{D20°}$ + 47° 55′, $n_{D20°}$ 1,5094. Das Bromhydrat schmolz bei 124 bis 125°.

G. Dupont und M. Soum[1]) gewannen aus dem Holz 4,75 % (bezogen auf das trockene Holz) eines gelblichen ätherischen Öls ($d_{15°}$ 0,952; α_j + 27°; $n_{j18°}$ 1,492; löslich in 95 %igem Alkohol) nach folgendem Verfahren. Das zerkleinerte Holz wurde mit 6 % Ätznatron 5 Stunden lang im Autoklaven unter Druck behandelt. Hierauf wurde unter Erhitzen der Dampf mit dem ätherischen Öl langsam von dem zurückbleibenden Natronzellstoff abgeblasen. Dieses Verfahren gibt bessere Ausbeuten an ätherischem Öl als das gewöhnliche Wasserdampfdestillationsverfahren. Nach den Verfassern hat die Behandlung mit Natronlauge auf die Beschaffenheit des hauptsächlich aus Sesquiterpenen und Sesquiterpenalkoholen bestehenden Öls anscheinend keinen Einfluß.

115. Atlas-Cedernblätteröl.

Zwei aus Zweigen und Blättern der Atlasceder aus Ain Leuh (Marokko) in einer Ausbeute von 0,48 und 0,25 % erhaltene, rotgelbe Öle hatten nach R. Massy[2]) folgende Konstanten: $d_{20°}$ 0,9189 und 0,9229, 7° und + 1,66°, $n_{25°}$ (mit gelbem Quecksilberlicht) 1,472 und 1,476, löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 2,87 und 3,71, E. Z. 10,73 und 8,66, E. Z. nach Actlg. 30,8 und 33,41. Durch Destillation des einen Öls bei gewöhnlichem Druck wurden folgende Fraktionen gewonnen: bis 200° 14,43 %, 200 bis 270° 7,58 %, 270 bis 280° 20,05 %, 280 bis 290° 21,5 %, 290 bis 310° 9,68 %, Rückstand 24,59 %.

116. Öl von Cunninghamia lanceolata.

Aus dem Wurzel- und Stammholz der in Südchina heimischen *Cunninghamia lanceolata* Lamb. (*C. sinensis* R. Br.) gewann Gardies in Lao-Tschay (in den Grenzgebirgen von Jünnan) ein

[1]) Bull. de l'Inst. du Pin **1927**, **41**.

[2]) Ebenda **1925**, **85**.

stark nach Terpineol und Cedrol riechendes ätherisches Öl, das nach J. Gattefossé[1]) folgende Eigenschaften hatte: $d_{15°}$ 0,957, α — 23° 6′, $n_{D20°}$ 1,4932, S. Z. 0, E. Z. 21,09, Estergehalt 7,37 %, E. Z. nach Actlg. 120,02, freier Alkohol 29,39 %, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols.

Unter der Bezeichnung San-mou-Öl wurde Schimmel & Co.[2]) ein Öl bemustert, das nach dem Namen und den Konstanten offenbar als ein Destillat des Holzes von *Cunninghamia lanceolata* anzusprechen ist. Es verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,9621, α_D — 16° 43′, $n_{D20°}$ 1,49989, S. Z. 1,1, E. Z. 27,1, E. Z. nach Actlg. 112,0 (2-stündige Verseifung, bei 1-stündiger Verseifung betrug der Wert 104,5), nicht völlig löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, löslich in jedem Volumen 90 %igen Alkohols. Die Farbe war hellbraun, der Geruch hatte gewisse Ähnlichkeit mit dem des Holzterpentinöls.

Ein aus den Blättern einer noch nicht mit Sicherheit identifizierten Conifere aus Tongkin, vielleicht einer *Cunninghamia*, gewonnenes ätherisches Öl bestand nach A. Chiris[3]) aus einer halbfesten, mit Kristallen durchsetzten, hellgelben, schwach balsamisch riechenden Masse. Das bei 50° flüssig werdende Produkt hatte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,972, $[\alpha]_{D18°}$ — 17° 10′, S. Z. 0, E. Z. 7,45, Gesamtalkohole als $C_{15}H_{26}O$ (durch Acetylieren bestimmt) 30,6 %, (durch Formylieren nach Glichitch [vgl. Bd. I, S. 733] bestimmt) 73,91 %. Der kristallinische Teil des Öls bestand aus Cedrol (Smp. 85 bis 86°; Phenylurethan, Smp. 106 bis 106,5°), während der stark linksdrehende flüssige Teil allem Anschein nach Cedren enthielt.

117. Sequoiaöl.

G. Lunge und Th. Steinkauler[4]) erhielten bei der Destillation der Nadeln des in Zürich kultivierten kalifornischen Riesenbaumes *Sequoia gigantea* Torr. (*Wellingtonia gigantea* Lindl.) ein ätherisches Öl, das bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil erstarrte und hauptsächlich aus einem um 155° siedenden Kohlen-

---

[1]) Parfum. moderne **15** (1922), 90.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 24.

[3]) Les Parfums de France **1925**, 285.

[4]) Berl. Berichte **13** (1880), 1656; **14** (1881), 2202.

wasserstoff $C_{10}H_{16}$ bestand; spez. Gewicht 0,8522, $[\alpha]_j + 23,8°$. Beim Einleiten von trockner Salzsäure entstand ein aus weißen Nadeln bestehendes Chlorhydrat (wahrscheinlich Pinenchlorhydrat).

Die zwischen 227 und 230° überdestillierende Fraktion hatte das spez. Gewicht 1,045, den Drehungswinkel + 6° und erinnerte im Geruch an Pfefferminzöl. Aus der Elementaranalyse berechnete sich dafür die Formel $C_{18}H_{20}O_8$. Zwischen 280 und 290° ging eine kleine Menge eines schweren, gelben Öls von brenzligaromatischem Geruch über.

Ferner ist in dem Öle ein geruchloser, in kleinen Blättchen kristallisierender, bei 105° schmelzender, zwischen 290 und 300° (unkorr.) siedender, „Sequojen" genannter Kohlenwasserstoff enthalten. Sequojen ist wahrscheinlich nach der Formel $C_{18}H_{10}$ zusammengesetzt und isomer mit Fluoren.

118. Öl von Athrotaxis selaginoides.

Athrotaxis selaginoides Don.[1]) kommt in Tasmanien vor und wird dort als „King William pine" bezeichnet. Die Blätter wurden im Juli destilliert und lieferten 0,076 % ätherisches Öl von den Eigenschaften: $d_{15°}^{16°}$ 0,8765, $\alpha_D + 74,8°$, $n_{D16°}$ 1,4905, E. Z. 8,6 = 3 % Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$. Das Öl war schwer löslich in gewöhnlichem Alkohol, löste sich aber in absolutem Alkohol in jedem Verhältnis. Bei der Destillation zeigte sich, daß es fast nur aus d-Limonen ($[\alpha]_D + 112,2°$; Smp. des Tetrabromids 104°) bestand. Pinen und vielleicht auch Cadinen schienen in Spuren anwesend zu sein, ebenso ein Phenol, möglicherweise Carvacrol.

119. Öl des Holzes von Cryptomeria japonica.

Herkunft. Das Holz des Stammes und der Wurzeln der japanischen Ceder, *Cryptomeria japonica* Don. (*Cupressus japonica* L.), wird zur Herstellung der Fässer für das japanische Reisbier *„Sake"* verwendet. Es verdankt seinen angenehmen Geruch einem in Japan „Sugi root oil" genannten ätherischen Öl, das sich in einer Ausbeute von etwa 1,5 %[2]) durch Wasserdampfdestillation gewinnen

[1]) Baker u. Smith, A research of the pines of Australia. Sydney 1910, S. 303.
[2]) Kimura, Berichte der deutsch. pharm. Ges. 19 (1909), 369.

Eigenschaften[1]. Gelbes oder farbloses bis blaßgrünes, schwach pfefferartig riechendes Öl. $d_{15°}$ 0,9325 bis 0,9453; α_D —8° 20′ bis —23°; $n_{D20°}$ 1,50910 bis 1,51075; S. Z. bis 0,3; E. Z. 0,9 bis 9,3; E. Z. nach Actlg. 36,4 bis 57,9. In 90 %igem Alkohol sind die Öle ziemlich schwer löslich, meist genügen davon noch nicht 10 Vol. zur Lösung, dagegen mischen sie sich in jedem Verhältnis mit 95 %igem Alkohol bis auf einen Fall, wo merkwürdigerweise 4,5 Vol. zur Lösung erforderlich waren. Die Siedetemperatur der Öle liegt in der Hauptsache zwischen 270 und 300°.

Zusammensetzung. Nach C. Kimoto[2]) enthält das Öl einen „Sugiol" genannten Körper $C_{30}H_{48}O$ (?) vom Sdp. 264° und dem spez. Gewicht 0,935. K. Keimatsu[3]) fand in dem Öle ein dem Cadinen nahestehendes rechtsdrehendes Sesquiterpen, Crypten, das 2 Moleküle Halogenwasserstoff aufnimmt und 2 Äthylenbindungen enthält, ferner ein mehratomiges Phenol, das ein Dibromprodukt $C_{11}H_{14}Br_2O_3$ liefert.

Ein von H. Kimura[4]) untersuchtes Öl siedete in der Hauptsache zwischen 150 und 160° (17 mm) und enthielt Cadinen (Chlorwasserstoffverbindung, Smp. 117 bis 118°), sowie ein anderes Sesquiterpen, das mit Salzsäuregas nur flüssige Additionsprodukte bildet und als Suginen bezeichnet wird. Aus der Chlorwasserstoffverbindung regeneriert, zeigt Suginen die Konstanten: d 0,918, $[\alpha]_D$ —10° 34′. Außerdem befindet sich im Öl ein Sesquiterpenalkohol, der, aus der Kaliumverbindung abgeschieden, folgende Eigenschaften besitzt: Sdp. 162 bis 163° (10 mm), d 0,964, $[\alpha]_D$ —37° 5′, und den Kimura Cryptomeriol nennt. Bei der Reinigung über die Xanthogenverbindung scheint sich der Körper in einen bei 135 bis 136° schmelzenden Alkohol, das Isocryptomeriol, umzuwandeln. Das Öl soll ca. 40 % Alkohole und 60 % Sesquiterpene enthalten. Ältere Öle enthalten angeblich mehr Alkohole als frische.

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 23.

[2]) Bull. Coll. Agric. (Tokyo) 4 (1902), 403; Chem.-Ztg. Rep. **26** (1902), 175.

[3]) Journ. of the pharm. Soc. of Japan **1905**, 189; Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 14.

[4]) Kimura, Berichte der deutsch. pharm. Ges. **19** (1909), 372.

120. Öl der Blätter und Rinde von Cryptomeria japonica.

BLÄTTERÖL. Aus den grünen Blättern der *Cryptomeria japonica* erhielt So Uchida[1]) durch Destillation 0,7 % eines bräunlichgelben, leichtbeweglichen Öls, das bei gewöhnlichem Druck von 155 bis 350° siedete. $d_{15,5°}^{15,5°}$ 0,9217; $[\alpha]_{D15°}$ 19,29° [2]); $n_{D20°}$ 1,4895; S. Z. 1,0; E. Z. 6,56; E. Z. nach Actlg. 14,35. In den niedrig siedenden Anteilen des Öls wurde d-α-Pinen (Nitrolpiperidin, Smp. 118 bis 119°, Nitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°) und Dipenten (Tetrabromid, Smp. 123 bis 124°) gefunden. Die von 100 bis 180° (15 mm) siedenden Anteile enthielten einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vom Sdp. 213 bis 214°; $d_{18°}^{18°}$ 0,9414; $[\alpha]_D$ +56,07°; $n_{D18°}$ 1,4832. Er ließ sich nicht vollständig acetylieren. Sein Geruch erinnert gleichzeitig an Campher und Pfefferminze und scheint für das Aroma des Öls von Bedeutung zu sein. Aus den hochsiedenden Anteilen des Öls wurde ein zweifach ungesättigtes Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ isoliert (Sdp. 266 bis 268°); $d_{15,5°}^{15,5°}$ 0,9335; $[\alpha]_D$ + 15,19°; $n_{D22,8}$ 1,5041), das ein flüssiges Dihydrochlorid lieferte. In einer Fraktion vom Sdp. 272 bis 275° war Cadinen vorhanden (Dihydrochlorid, Smp. 117 bis 118°). Das Öl enthielt ferner einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ (Sdp. 284 bis 286°; $d_{15,5°}^{15,5°}$ 0,9623; $[\alpha]_{D15°}$ + 16,76°; $n_{D22,8°}$ 1,5048) und die von 180 bis 200° (15 mm) siedende Fraktion ein Diterpen $C_{20}H_{32}$, das α-Cryptomeren (s. Bd. I, S. 409). Aus der Verseifungslauge des Öls hat Uchida einen Körper $C_{20}H_{32}O_2$ gewonnen, offenbar ein Lacton, sowie Caprylsäure (Analyse des Silbersalzes).

Die quantitative Zusammensetzung des Öls ist ungefähr folgende: 34 % Terpene (hauptsächlich Dipenten), 30 % Sesquiterpene (hauptsächlich das Sesquiterpen vom Sdp. 266 bis 268°), 4,5 % Alkohole $C_{10}H_{18}O$, 18 % Cryptomeren und 12 % Sesquiterpenalkohol.

ÖL DER RINDE. Ein durch Wasserdampfdestillation der Rinde gewonnenes Öl hatte nach K. Hoshino[3]) folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9378, $[\alpha]_{D25°}$ —19,30°, $n_{D20°}$ 1,5096, S. Z. 0,11, E. Z. 6,26, V. Z. nach Actlg. 51,07, löslich in 5,5 Vol. 90 %igen Alkohols

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. 38 (1916), 687.

[2]) Die Drehungsrichtung ist nicht erwähnt.

[3]) Journ. chem. Ind. Tokyo 22 (1919), 969; Chem. Abstracts 14 (1919), 1409.

bei 25°. Durch Destillation im Vakuum (2,5 mm) wurden Fraktionen vom Sdp. 106 bis 144° erhalten. Das Öl enthielt in der Hauptsache ein Sesquiterpen und den zugehörigen Alkohol.

121. Öl von Taxodium mexicanum.

Die mexikanische Sumpfcypresse (*Taxodium mexicanum* Carr.; *T. Montezumae* Decne.; *T. mucronatum* Ten.), ein in Mexiko „Sabino" genannter Baum, findet sich dort in Höhen von 1600 bis 2300 m. Er ist nicht sehr verbreitet, bildet aber da, wo er vorkommt, große Wälder[1]). Ein vom Instituto Médico Nacional in Mexiko nach Deutschland gesandtes Öl ist von Schimmel & Co. untersucht worden[2]). Das wahrscheinlich aus den Blättern gewonnene Destillat war von hellbrauner Farbe und ähnelte im Geruch dem Terpentinöl, dem es in bezug auf die Zusammensetzung nahe stehen dürfte. $d_{15°}$ 0,8685; α_D −10°20′; $n_{D20°}$ 1,46931; S. Z. 0,5; E. Z. 5,7; löslich in 5,4 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols.

122. Öl von Taxodium distichum.

ÖL DES HOLZES. Aus dem Sägemehl der virginischen Sumpfcypresse *Taxodium distichum* Rich., „Southern cypress", hat A. F. Odell[3]) durch Behandlung mit 95 %igem Alkohol einen Auszug gewonnen, der bei der Destillation unter Minderdruck in zwei Fraktionen getrennt wurde. Aus dem ersten Anteil wurde eine Verbindung isoliert von den Eigenschaften: Sdp. 132 bis 185° (35 mm), $d_{4°}^{20°}$ 0,9469, α_D rechts, $n_{D20°}$ 1,5040. Die elementare Zusammensetzung war $C_{12}H_{20}O$; die Mol.-Ref. (gefunden 56,29, berechnet 53,16) deutete auf die Anwesenheit von 2 Doppelbindungen hin, was durch die Addition von 4 Atomen Brom bestätigt wurde. Der Autor vermutet in der neuen Verbindung einen aliphatischen (?) Aldehyd, der die charakteristischen Aldehydreaktionen mit Silbernitrat und fuchsinschwefliger Säure gab und den er Cypral nennt.

---

[1]) Die berühmte „Cypresse des Montezuma", die auf dem Gottesacker von Santa Maria del Tule bei Oaxaca steht, soll bei 40 m Höhe einen Stammumfang von 30 m haben. Das Alter wurde von de Candolle auf 6000, von Humboldt auf 4000 Jahre geschätzt.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 99.

[3]) Journ. Americ. chem. Soc. 33 (1911), 755.

Der höher siedende Anteil enthielt ein Sesquiterpen, das Odell als Cypressen bezeichnet, und das folgende Konstanten zeigt: Sdp. 218 bis 220° (35 mm), 295 bis 300° (778 mm), $d_{4°}^{18°}$ 0,9647, $[\alpha]_{D20°}$ + 6,53°, $n_{D22°}$ 1,5240. Die Mol.-Refr. wurde zu 64,66 gefunden (berechnet 62,55), was auf die Anwesenheit von einer Doppelbindung deutet. Dementsprechend addierte das Sesquiterpen 2 Atome Brom.

ÖL DER ZAPFEN. Derselbe Autor[1]) hat auch das Öl der Zapfen hergestellt und untersucht. Die im September destillierten Zapfen enthielten 1 % grünlichgelben, nach Pinen riechenden Öls, die später im Jahre gesammelten lieferten 1,5 bis 2 % Öl, das dunkler gefärbt war und mehr citronenartig roch. d 0,86 und 0,850; α_D + 18,0 und + 35,5°; Alkoholgehalt 2,5 %. Das Öl enthielt ungefähr 85 % d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103°) und 5 % d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°; Nitrosochlorid, Smp. 105°). Ferner enthielt das Destillat 3 % Carvon (Semicarbazon, Smp. 162 bis 163°) sowie 3 % eines rechtsdrehenden tricyclischen, wahrscheinlich mit dem Cypressen aus dem Holzöl identischen Sesquiterpens, von folgenden Eigenschaften: $d_{4°}^{18°}$ 0,9335, $n_{D20°}$ 1,5039.

Die Öle der Cupresseae.

123. Öl von Actinostrobus pyramidalis.

Die Blätter des stellenweise in Westaustralien anzutreffenden Baumes *Actinostrobus pyramidalis* Miq. (*Callitris actinostrobus* F. v. M.)[2]), lieferten bei der Destillation im Juli 0,256 % ätherisches Öl von folgenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8726, α_D + 40,9°, $n_{D19°}$ 1,4736, V. Z. 21,6 = 7,6 % Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$, V. Z. kalt 19,81 = 6,93 % Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$, löslich in 4 Vol. 90 %igen Alkohols.

Das Öl besteht fast ganz aus d-α-Pinen, welches durch die üblichen Derivate gekennzeichnet wurde. Limonen scheint fast vollständig zu fehlen. Außerdem kommt darin Geranyl-

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. 34 (1912), 824.

[2]) Baker u. Smith, A research on the pines of Australia. Sydney 1910, S. 291.

acetat vor; das Geraniol wurde durch Oxydation zu Citral nachgewiesen.

124. Sandarakharzöl.

Durch Destillation von afrikanischem Sandarak von *Callitris quadrivalvis* Vent. (*Thuja articulata* Desf.) mit Wasserdampf erhält man 0,26[1]) bis 1%[2]) ätherisches Öl. Th. A. Henry[3]) stellte das Öl dar, indem er das Harz in Alkohol löste, die Lösung mit Kali schwach alkalisch machte und die nach Abdestillieren des Alkohols zurückbleibenden Kalisalze mit Äther ausschüttelte. Es bildete eine goldgelbe Flüssigkeit. $d_{15°}$ 0,8781; $\alpha_{D20°}$ + 67° 60′.

Die von 152 bis 159° siedende Fraktion enthält d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103°; Nitrolpiperidid, Smp. 118°) und einen von 270 bis 280° siedenden Kohlenwasserstoff ($d_{15°}$ 0,9386; α_D + 51° 42′; n_D 1,5215).

125. Sandarakholzöl.

Durch Destillation von Sägespänen des Holzes von *Callitris quadrivalvis* erhielt E. Grimal[4]) 2% eines rotbraunen ätherischen Öls von phenolartigem Geruch. Es ist in allen Verhältnissen in 80%igem Alkohol löslich, dreht in alkoholischer Lösung nach links und hat das spez. Gewicht 0,991 bei 15°. Unter Hinterlassung eines Harzrückstandes siedet es zwischen 230 und 306°. Es enthält ungefähr 5% Phenole, die aus Carvacrol (Phenylurethan, Smp. 141°) und Hydrothymochinon (Oxydation zu Thymochinon) bestehen. Außerdem wurde in den nicht mit Alkali reagierenden Anteilen Thymochinon (Isonitrosothymol, Smp. 161°; Mononitrothymol, Smp. 137°) nachgewiesen.

Australische Callitrisöle.

Viele australische *Callitris*-Arten liefern Nutzhölzer, die gegen die Angriffe der Termiten (sogenannte weiße Ameisen) sehr widerstandsfähig sind, was wahrscheinlich durch den Gehalt

[1]) H. Haensel, Pharm. Ztg. **48** (1903), 574.
[2]) Tschirch u. Balzer, Arch. der Pharm. **234** (1896), 311.
[3]) Journ. chem. Soc. **79** (1901), 1149.
[4]) Compt. rend. **139** (1904), 927.

an einem anscheinend noch unbekannten Phenol, das R. T. Baker und H. G. Smith[1]) Callitrol (siehe auch S. 229) nennen, verursacht wird.

Verschiedene Arten sondern auch ein Harz ab von ähnlichen Eigenschaften wie das afrikanische Sandarak (von *Callitris quadrivalvis*). Da man noch keine rationelle Gewinnungsweise kennt, so ist das Einsammeln des Harzes bei den jetzigen Preisen nicht lohnend.

126. Öl von Callitris robusta.

Die Blätter der in Westaustralien vorkommenden *Callitris robusta* R. Br.[2]) (*C. Preissii* Miq.; *C. Suissii* Preiss; *Frenela robusta* A. Cunn.) lieferten bei der Destillation im Juli in einer Ausbeute von 0,261 % ein Öl von folgenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8825, α_D + 10,3°, $n_{D19°}$ 1,4752, V. Z. 49,59 = 17,35 % Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$; löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Es enthält ziemlich viel d-α-Pinen, ferner d-Bornylacetat, Geranylacetat und Dipenten.

Das Öl der Früchte, das in einer Ausbeute von 0,363 % gewonnen wurde, zeigte: $d_{15°}^{18°}$ 0,877, α_D — 17,9°, $n_{D18°}$ 1,4774, V. Z. 16,8 = 5,88 % Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$.

127. Öl von Callitris verrucosa.

Der unter dem Namen „Cypress" oder „Turpentine pine" bekannte Baum *Callitris verrucosa* R. Br.[3]) (*Frenela verrucosa* A. Cunn.) bewohnt hauptsächlich Neusüdwales, er ist aber auch im Innern Australiens und in Westaustralien angetroffen worden.

Das Öl der Blätter (0,331 % Ausbeute im September, 0,266 % im Dezember) hatte folgende Konstanten: $d_{28°}$ 0,8591 und 0,8596, α_D + 44,2 und + 47,5°, $n_{D19°}$ 1,4809 und $n_{D20°}$ 1,4809, V. Z. 8,93 und 10,87, E. Z. nach Actlg. 21,27; unlöslich in 10 Vol. 90 %igen Alkohols.

In dem Öl wurden als Bestandteile gefunden: d-α-Pinen (Nitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°), d- und l-Limonen und Dipenten. Das Limonen- und Dipententetrabromid wurde aus

[1]) A research on the pines of Australia, Sydney 1910. S. 60.
[2]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 89.
[3]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 101.

einer Fraktion vom Siedepunkt 170 bis 180° (d_{28° 0,8624; α_D + 51,7°) erhalten. Das Öl enthält auch eine geringe Menge Geranyl- und d-Bornylacetat sowie wenig freies Borneol.

Das im Dezember in einer Ausbeute von 0,44 % destillierte Öl der Früchte hatte: d_{22° 0,8608, α_D + 0,3°, n_{D19° 1,4738, V. Z. 5,1 = 1,78 % Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$.

Das ätherische Öl des australischen Sandarakharzes von *Callitris verrucosa* enthält nach Th. A. Henry[1]) d-α-Pinen.

128. Öl von Callitris propinqua.

Die „Cypress pine" genannte *Callitris propinqua* R. Br.[2]) (*Frenela Moorei* Parlat.) findet sich in Neusüdwales, Südaustralien und auf der Känguruh-Insel.

Das im Mai in einer Ausbeute von 0,41 % destillierte Blätteröl zeigte: $d_{15^\circ}^{19^\circ}$ 0,8662, α_D + 32,4°, n_{D19° 1,4752, V. Z. heiß 34,88, V. Z. kalt 25,27. Es gab keine klare Lösung mit 10 Vol. 90 %igen Alkohols. Die Bestandteile dieses Öls sind beinahe identisch mit denen des Öls von *Callitris glauca.*

Ein aus Zweigen mit Früchten destilliertes Öl (Ausbeute 0,326 % im März) zeigte: $d_{15^\circ}^{20^\circ}$ 0,8709, α_D + 20,5°; n_{D19° 1,4749, V. Z. 32,24.

129. Öl von Callitris glauca.

Callitris glauca R. Br.[3]) (*C. Preissii* Miq.; *C. Huegelii* ined.; *Frenela crassivalvis* Miq.; *F. canescens* Parlat.; *F. Gulielmi* Parlat.) ist unter dem Namen „White", „Cypress" oder „Murray river pine" bekannt; sie wächst auf dem ganzen australischen Kontinent, bleibt aber immer in einiger Entfernung von der Küste.

Das Holz gibt bei der Destillation mit Wasserdampf 0,82 % eines ätherischen Öls, das im rohen Zustande eine halbfeste Masse ist. Beim Pressen durch ein Tuch bleibt die größte Menge einer festen Substanz als Kuchen zurück. Durch wiederholte Fraktionierung des flüssigen Anteils (d_{16° 0,9854) wurde ein

---

[1]) Journ. chem. Soc. 79 (1901), 1161, 1163.

[2]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 112.

[3]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 63 u. 118. Vgl. auch Roy. Soc. New South Wales, Abstract of Proceedings, August 1908, 3; Journ. Soc. chem. Industry 27 (1908), 1039.

zwischen 250 und 252° siedendes Öl abgesondert ($d_{15°}$ 0,9266; $n_{D15°}$ 1,4926; unlöslich in 90%igem Alkohol), das hauptsächlich aus Sesquiterpenen zu bestehen scheint. Ferner enthält das Öl freie Säuren, Ester, sowie ein Phenol, Callitrol, das einige Farbrektionen gibt. So entsteht z. B. Rotfärbung, wenn die essigsaure Lösung mit Schwefelsäure versetzt wird. Seine Zusammensetzung konnte noch nicht festgestellt werden. Der oben erwähnte feste Bestandteil kristallisiert aus Alkohol in hexagonalen Prismen, schmilzt bei 91° und besteht, wie aus der Elementaranalyse hervorgeht, aus Guajol, $C_{15}H_{26}O$; $[\alpha] - 29°$ (in 5%iger alkoholischer Lösung).

Das Blätteröl, das in Geruch und Eigenschaften mit den besseren Fichtennadelölen des Handels übereinstimmt, wurde in einer Ausbeute von 0,532 (im Dezember) bis 0,635% (im März) gewonnen und zeigte die Konstanten: $d_{16°}$ 0,8813, $\alpha_D + 27,9°$, $n_{D16°}$ 1,4771, Estergehalt heiß 13,82%, kalt 6,26%, berechnet auf Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$. Das frisch destillierte Öl löst sich in 1 bis 10 Vol. 90%igen Alkohols, altes öfters nicht in 10 Vol. In den einzelnen Fraktionen des Öls wurden nachgewiesen: d-α-Pinen (Nitrosopinen, Smp. 132°), d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 116°)[1]), Dipenten, d-Bornylacetat, freies d-Borneol und in der Verseifungslauge außer Essigsäure vielleicht auch Buttersäure.

130. Öl von Callitris arenosa.

Callitris arenosa A. Cunn.[2]) (*Frenela robusta* A. Cunn. var. *microcarpa* Benth.; *F. Moorei* Parlat.; *F. arenosa* A. Cunn.; *F. microcarpa* A. Cunn.; *F. columellaris* F. v. M.) kommt an einzelnen Stellen in Neusüdwales sowie in Queensland vor und wird, wie viele andre *Callitris*-Arten, „Cypress pine" genannt.

Das in einer Ausbeute von 0,249 (im Januar) bis 0,402% (im September) gewonnene Öl der Blätter hatte die Konstanten: $d_{28°}$ 0,8491, $\alpha_D + 35,8°$, $n_{D28°}$ 1,4760 und $d_{26°}$ 0,8452, $\alpha_D + 18,9°$, $n_{D26°}$ 1,4764. Nicht löslich in der 10fachen Menge 90%igen Alkohols. Ungefähr 85% des Öls bestehen aus d- und

[1]) Aus dem hohen Schmelzpunkt des Limonentetrabromids schließen die Autoren bei diesem Öl, wie auch bei einigen andern, auf die Anwesenheit von Dipenten.

[2]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 157.

l-Limonen sowie Dipenten. (Der Schmelzpunkt des Tetrabromids war bei der fraktionierten Kristallisation 115 und 116° und 121 bis 122°.) Im Hochsommer enthält das Öl mehr l-Limonen als im Winter, eine Erscheinung, die auch bei andern *Callitris*-Arten beobachtet wurde. Außerdem scheinen im Öle geringe Mengen Bornyl- und Geranylacetat vorzukommen.

131. Öl von Callitris intratropica.

Das Vorkommen von *Callitris intratropica* Benth. et Hook.[1]) (*Frenela intratropica* F. v. Muell.; *F. robusta* A. Cunn. var. *microcarpa* Benth.) scheint auf den nördlichen Teil Australiens und auf die Nordwestküste beschränkt zu sein. Wie die vorige Art, wird auch diese „Cypress pine“ genannt.

Das Öl der Blätter wurde in einer Ausbeute von 0,11 % (im November) destilliert: d_{22° 0,8481 bis 0,8570, α_D − 21,6°, n_{D18° 1,4768, Estergehalt 3,81 bis 4,75 % (berechnet für Ester $CH_8COOC_{10}H_{17}$), unlöslich in 10 Vol. 90 %igen Alkohols. Im Öle wurden nachgewiesen: α-Pinen, l-Limonen, Dipenten, Borneol und Geraniol, diese beiden wahrscheinlich als Acetate. Die Hauptmenge des Öls besteht aus Terpenen.

Das Öl des Holzes enthält Callitrol und Guajol. Das Guajol ist im Holze so reichlich vertreten, daß es häufig an der frischen Schnittfläche kristallinisch zutage tritt.

132. Öl von Callitris gracilis.

Die „Cypress“ oder „Mountain pine“ genannte *Callitris gracilis* R. T. Baker[2]) ist nur in der Umgebung von Rylstone (Neusüdwales) bekannt.

Bei der Destillation der Blätter wurden 0,723 % ätherisches Öl erhalten von den Eigenschaften: $d_{15^\circ}^{20^\circ}$ 0,8683, $\alpha_D + 8{,}7^\circ$, n_{D20° 1,4752, Estergehalt 12,1 %, berechnet auf Ester $CH_8COOC_{10}H_{17}$, löslich in 10 Vol. 90 %igen Alkohols. Nachgewiesen wurden: d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 107 bis 108°; Nitrosopinen, Smp. 131 bis 132°), l-Limonen, d-Bornylacetat und sehr wahrscheinlich α-Terpineol (Nachweis durch Schütteln mit Jodwasserstoffsäure, wobei

[1]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 172.

[2]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 181.

sich Dipentendihydrojodid vom Smp. 78° bildete), anscheinend als Butyrat. Von Säuren wurden in den Verseifungslaugen Essigsäure und Buttersäure aufgefunden. Ferner enthielt das Öl wahrscheinlich Geraniol, sowie ein mit Callitrol verwandtes Phenol.

133. Öl von Callitris calcarata.

Callitris calcarata R. Br.[1]) (*C. sphaeroidalis* Slotsky; *C. fruticosa* R. Br.; *Frenela calcarata* A. Cunn.; *F. Endlicheri* Parlat.; *F. fruticosa* Endl.; *F. pyramidalis* A. Cunn.; *F. ericoides* hort.; *F. australis* Endl.; *Cupressus australis* Persoon; *Juniperus ericoides* Noisette) ist in den östlichen Staaten Australiens als „Black", „Red" oder „Mountain pine" weit verbreitet.

Das Öl der Blätter (Ausbeute 0,162 % im April, 0,168 % im März) hatte: $d_{17°}$ 0,8863[2]) bis 0,8949, α_D — 4,5° bis + 11,7°, $n_{D19°}$ 1,4747 bis 1,4760, Estergehalt heiß 38,6 bis 46,58 %, kalt 27,08 bis 39,4 %, berechnet als Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$. Es löste sich im gleichen Vol. 80 %igen Alkohols, auf Zusatz von mehr entstand Trübung. Als Hauptbestandteil wurde Geranylacetat neben d-Bornylacetat nachgewiesen. Von Säuren war in den Verseifungslaugen außer Essigsäure vielleicht auch Buttersäure enthalten. Das Geraniol wurde durch Oxydation zu Citral (Naphthocinchoninsäureverbindung) gekennzeichnet. Weitere Bestandteile sind: d-α-Pinen, Dipenten, d- und l-Limonen. Auch diese Art enthält im Hochsommer mehr l-Limonen als im Winter.

Öl der Zweige und Früchte. Dieses Öl (Ausbeute 0,164 % im Dezember) hatte: $d^{28°}_{15°}$ 0,8803, α_D — 4,5°, $n_{D19°}$ 1,4752, V. Z. 110,38 = 38,6 % Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$. In den einzelnen Fraktionen wurden gefunden: d-Borneol (als Acetat?), Geraniol, bzw. Geranylacetat, l-Limonen, Dipenten (Tetrabromid, Smp. 118°) und in der Verseifungslauge Essigsäure.

Auch das Öl der Früchte wurde gewonnen, die Ausbeute betrug im Dezember 0,229 %. Es ist praktisch identisch mit dem Öl der Blätter: $d^{28°}_{15°}$ 0,8797, α_D + 2,15°, $n_{D28°}$ 1,4744, V. Z. (heiß) 95,35 = 33,37 % Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$ (kalt 31,18 %). Geraniol wurde auch hier durch die Oxydation zu Citral nachgewiesen.

[1]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 192.

[2]) Auf 17° umgerechnet.

134. Öl von Callitris rhomboidea.

Callitris rhomboidea R. Br.[1]) (*C.* (?) *cupressiformis* Vent.; *C. arenosa* Sweet; *Frenela rhomboidea* Endl.; *F. Ventenatii* (Mirb.); *F. arenosa* A. Cunn.; *F. triquetra* Spach; *F. attenuata* A. Cunn.; *Cupressus australis* Desf.; *Thuja australis* Poir.; *T. articulata* Tenore) wird ebenfalls „Cypress pine“ genannt; sie findet sich stellenweise in Queensland und Neusüdwales.

Die Ausbeute an Blätteröl betrug im Januar 0,0335 %: $d_{15^\circ}^{22^\circ}$ 0,8826, α_D — 19,2°, n_{D25° 1,4747, Estergehalt heiß 30,43 %, kalt 29,78 %, berechnet auf Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$. Löslich in 7 Vol. 80 %igen Alkohols. Borneol war kaum im Öl enthalten. Die Ester bestanden fast nur aus Geranylacetat. Wahrscheinlich sind α-Pinen, l-Limonen und Dipenten anwesend.

Nach Puran Singh[2]) lieferten frische Blätter von Bäumen aus dem Nilgiri-Gebirge (Indien) 0,039 % Öl von den Eigenschaften: d_{16° 0,8710, α_D — 27,6°, n_{D18° 1,4695, E. Z. 51,14, V. Z. 52,3, V. Z. nach Actlg. 59,8 (entsprechend 2,09 % freien Alkoholen, berechnet als Geraniol, 17,28 % Gesamtalkohol und 17,85 % Geranylacetat). Das Öl löste sich in 0,75 Vol. 90 %igen und 21,5 Vol. 80 %igen Alkohols.

Durch Wasserdampfdestillation von Blättern aus Bangalore erhielten B. S. Rao, J. J. Sudborough und H. E. Watson[3]) 0,17 % eines Öls mit folgenden Konstanten: $d_{25,5^\circ}^{25,5^\circ}$ 0,8715, n_{D25° 1,4703, α_{D25° — 29,1°, V. Z. 47,1, Ester (als $C_{12}H_{20}O_2$) 16,5 %, Gehalt an Terpenen fast 50 %. Fraktionen bei gewöhnlichem Druck: 160 bis 170° 43,3 %, 170 bis 180° 11,9 %, 180 bis 200° 17,0 %, Rückstand 27 %.

135. Öl von Callitris tasmanica.

Callitris tasmanica Baker et Smith[4]) (*Frenela rhomboidea* R. Br. var. *tasmanica* Benth.) kommt in Tasmanien, sowie an einzelnen Stellen in Victoria und Neusüdwales vor. Sie wird in Tasmanien „Oyster bay pine“ genannt.

[1]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 220.

[2]) Perfum. Record 8 (1917), 304.

[3]) Journ. of the Indian Institute of Science 8 A (1925), 144; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 11.

[4]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 233.

Aus den Blättern wurde Öl in einer Ausbeute von 0,14 % (im März) und 0,208 % (im Juni) destilliert von den Eigenschaften: d_{15° 0,8976 und d_{22° 0,9036, α_D + 1,0° und — 5,8°, n_{D25° 1,4738 und n_{D15° 1,4739, Estergehalt heiß 59,95 und 62,75 %, kalt 59,91 und 62,2 % Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$; unlöslich in 10 Vol. 70 %igen, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols u. m. Es besteht zu etwa 70 % aus Geranylacetat und freiem Geraniol. Bei der Fraktionierung wurden folgende Bestandteile nachgewiesen: d-α-Pinen, wahrscheinlich mit l-α-Pinen gemischt (Nitrosochlorid, Smp. 107 bis 108°; Benzylamin, Smp. 122 bis 123°), l-Limonen, Dipenten (Tetrabromid, Smp. 118°). In den Verseifungslaugen wurde nur Essigsäure gefunden. Außerdem enthält das Öl eine kleine Menge eines Phenols, das wahrscheinlich mit dem aus dem Öle von *Callitris gracilis* identisch ist.

136. Öl von Callitris Drummondii.

Callitris Drummondii Benth. et Hook. fil.[1]) (*Frenela Drummondii* Parlat.), die ebenso wie *C. arenosa, C. glauca, C. intratropica* und *C. gracilis* den Namen „Cypress pine" führt, wächst in Westaustralien.

Das im Juni gewonnene Blätteröl (Ausbeute 0,547 %) zeigte folgende Eigenschaften: d_{17° 0,8591, α_D + 42,2°, n_{D19° 1,4739, 1,85 % Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$. Es wurden nachgewiesen: Mehr als 90 % d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 108°; Nitrosopinen, Smp. 132°), d-Limonen und Dipenten, sowie Borneol und Geraniol als Ester, wahrscheinlich als Acetate.

Das Öl der Früchte ist fast identisch mit dem der Blätter: d_{15° 0,8663, α_D + 45,1°, n_{D19° 1,4798, Estergehalt 2,4 % (berechnet als $CH_3COOC_{10}H$

137. Öl von Callitris Muelleri.

Callitris Muelleri Benth. et Hook. fil.[2]) (*Frenela fruticosa* A. Cunn.; *F. Muelleri* Parlat.) ist unter dem Namen „Illawarra pine" bekannt und kommt in Neusüdwales an einzelnen Stellen vor.

Das Öl der Blätter wurde im September in einer Ausbeute von 0,103 % gewonnen: d_{24° 0,8582, α_D — 4,7°, n_{D20° 1,4749, Ester-

[1]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 253.

[2]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 262.

gehalt 2,76 %, berechnet als $CH_3COOC_{10}H_{17}$. Das fast nur aus Terpenen bestehende, ähnlich wie Terpentinöl riechende Öl war in 10 Vol. 90 %igen Alkohols unlöslich. Es wurden darin nachgewiesen: d- und l-α-Pinen, sowie d- und l-Limonen.

Die Früchte führen kein ätherisches Öl.

138. Öl von Callitris oblonga.

Das Vorkommen von *Callitris oblonga* Rich.[1]), (*C. Gunnii* Hook.; *Frenela australis* R. Br.; *F. Gunnii* Endl.; *F. variabilis* Carr.; *F. macrostachya* Gord.) beschränkt sich auf Tasmanien, wo sie „Native cypress“ genannt wird.

Die Blätter lieferten im Juni 0,054 % ätherisches Öl von den Eigenschaften: $d_{16°}$ 0,8735, α_D + 38,1°, $n_{D16°}$ 1,4783, Estergehalt heiß 6,05 %, kalt 5,6 %, berechnet auf $CH_3COOC_{10}H_{17}$. Das in 10 Vol. 90 %igen Alkohols unlösliche Öl besteht hauptsächlich aus d-α-Pinen (Nitrosochlorid) und enthält wahrscheinlich Limonen und vielleicht auch ein Sesquiterpen oder eine ähnliche Verbindung.

139. Öl von Callitris Macleayana.

Callitris Macleayana F. v. M.[2]) (*C. Parlatorei* F. v. M.; *Frenela Macleayana* Parlat.; *Octoclinis Macleayana* F. v. M.; *Leichhardtia Macleayana* Shep.) wird in Neusüdwales „Stringybark“ oder „Port Macquarie pine“ genannt.

Das im Oktober destillierte Blätteröl (Ausbeute 0,172 %) hatte die folgenden Eigenschaften: $d_{15°}^{20°}$ 0,8484, α_D + 42,5°, $n_{D20°}$ 1,4791, Estergehalt heiß 3,5 %, kalt 3,2 %, berechnet als $CH_3COOC_{10}H_{17}$. Es löste sich nicht in 10 Vol. 90 %igen Alkohols. Folgende Bestandteile wurden gefunden: d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 107 bis 108°), d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 117 bis 118°), Dipenten (?), sowie ein Kohlenwasserstoff, dessen Geruch und Eigenschaften auf ein d-Menthen hinweisen: Sdp. 162 bis 165°, $d_{22°}$ 0,837, α_D + 58,7°, $n_{D22°}$ 1,4703. Außerdem scheint das Öl Cadinen ($d_{22°}$ 0,9203; $n_{D22°}$ 1,5052) zu enthalten, denn es gab die Farbreaktion mit Chloroform und Schwefelsäure; ein Dichlorhydrat wurde aber nicht erhalten.

---

[1]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 271.
[2]) Baker u. Smith, *loc. cit.* S. 278.

Öl des Holzes. Ausbeute 0,558 %. Es stellt eine halbfeste, tief rot gefärbte Flüssigkeit dar, deren kristallinischer Bestandteil aus Guajol besteht.

140. Öl von Callitropsis araucarioides.

Das Öl, das zuerst als Araucariaöl aus einer der *Araucaria Cookii* R. Br. sehr ähnlichen Art bezeichnet worden war[1]), hat nach einer Mitteilung von M. B. Welch[2]) als Stammpflanze *Callitropsis araucarioides,* eine neue, 1922 zuerst von Compton beschriebene Art. Der Baum, der den Arten der Gattung *Callitris* etwas ähnelt, scheint nur in einem einzigen begrenzten Distrikt auf Neu-Kaledonien, und zwar auf den Schlangen-Felsen, 800 engl. Fuß hoch, nahe dem R. de Carénage vorzukommen.

Aus dem Holz dieses Baumes gewann man im Technologischen Museum in Sydney[3]) durch Dampfdestillation 6 bis 7,5 % eines viskosen, rötlichen, angenehm rosenartig riechenden Öls mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,9606 bis 0,9684, $\alpha + 6{,}9^\circ$ bis ? (nicht erkennbar), n_{D20° 1,5131 bis 1,5181, löslich in 1,4 bis 1,6 Vol. 70 %igen Alkohols, E. Z. 64,5 bis 92,15, E. Z. nach Actlg. 171,54 bis 207,28. Durch Destillation bei 10 mm Druck wurden folgende Fraktionen erhalten: 105 bis 130° 5 %, 130 bis 140° 8 %, 140 bis 150° 23 %, 150 bis 165° 60 %. In dem Öl waren 50 bis 70 % Eudesmol (Smp. 79 bis 80°; $[\alpha]_{D10^\circ} + 37{,}79^\circ$), ferner ein Sesquiterpen, wahrscheinlich Eudesmen, ein Ester aus Geraniol und einer bis jetzt nicht identifizierten gelben Säure $C_{10}H_{14}O_2$ (Smp. 183 bis 184°) und etwa 1 % Phenole enthalten. Das Öl erinnert im Geruch etwas an Guajakholzöl und kommt vielleicht wie dieses als Fixiermittel für die Seifen- und Parfümerieindustrie in Betracht. Dies bestätigten auch weitere Versuche[4]).

Ein der Firma Schimmel & Co.[5]) aus Westaustralien zugegangenes Ölmuster stellte eine körnige Masse von der ungefähren Konsistenz und Farbe des festen Honigs dar, die

[1]) Bericht von Schimmel & Co. 1926, 5; 1927, 4.
[2]) Perfum. Record 18 (1927), 335.
[3]) Ebenda 16 (1925), 3, 41.
[4]) Ebenda 16 (1925), 78.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. 1927, 4.

gegen 30° zu einer braunen Flüssigkeit schmolz und sich lange im überschmolzenen Zustand hielt. Der Geruch war angenehm balsamisch. Von Konstanten wurden die folgenden bestimmt: $d_{15°}$ 0,9764, α_D + 14° 25', $n_{D20°}$ 1,50928, löslich in 3,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols, S. Z. 3,7, E. Z. 21,5, E. Z. nach Actlg. 173,6 = 79,1 % $C_{15}H_{26}O$.

Des weiteren erhielt die genannte Firma aus Sydney zwei Holzproben, von denen die eine frisches, die andre verwittertes Holz sein sollte. Der Verwitterungsprozeß war aber offenbar nicht weit vorgeschritten, denn die beiden Hölzer unterschieden sich in ihrem Aussehen nur wenig voneinander, und auch der Gehalt an Öl sowie dessen Eigenschaften stimmten im großen ganzen überein, wie die nachstehende Gegenüberstellung zeigt:

	Öl aus frischem Holz	Öl aus verwittertem Holz
Ausbeute	10,5 %	11,7 %
Farbe	bräunlich olivgrün	olivgrün
$d_{15°}$	0,9756	0,9742
α_D	+ 4° 10'	+ 8° 5'
$n_{D20°}$	1,51139	1,51520
S. Z.	10,2	8,4
E. Z.	24,3	46,7
E. Z. nach Actlg. .	177,3	186,7
	= 81,1 % $C_{15}H_{26}O$	= 86,0 % $C_{15}H_{26}O$

Löslich in 1,1 Volumen und mehr 80 %igen Alkohols.

In Bezug auf Geruch und sonstiges Verhalten glichen sie dem oben beschriebenen Öl.

141. Öl von Libocedrus decurrens.

Ein von Schimmel & Co.[1]) untersuchtes Öl der Nadeln der in Kalifornien vorkommenden Pinacee *Libocedrus decurrens* Torr. („Incense cedar") erinnerte im Geruch an Sadebaumöl. $d_{15°}$ 0,8756; α_D — 0° 51'; $n_{D20°}$ 1,47544; S. Z. 0,9; E. Z. 4,6; löslich in 7 Vol. 90 %igen Alkohols und mehr mit Trübung. 22 % des Öls siedeten von 158 bis 160° ($d_{15°}$ 0,8640; α_D — 18° 40') und enthielten l-α-Pinen (Nitrolbenzylamin, Smp. 124°).

Bei dem Versuch, in den Anteilen vom Sdp. 60 bis 67,5° (16 mm) β-Pinen durch Oxydation zu Nopinsäure nachzuweisen, wurde eine Säure

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 55.

vom Smp. ca. 103° gewonnen. Ein ähnliches Resultat erhielt Enklaar bei der Oxydation einer Gagelölfraktion[1]), wobei sich eine Säure vom Smp. 102 bis 103° bildete, die nach seiner Ansicht vielleicht aus dl-Pinonsäure oder verunreinigter l-Nopinsäure bestand. Eine andre Erklärung für das Auftreten dieser Säure wäre die, daß sowohl in dem von Enklaar, als auch in dem von Schimmel & Co. untersuchten Öl ein Kohlenwasserstoff vorkommt, der bei der Oxydation die Säure vom Smp. 103° liefert.

Die höher siedenden Anteile des Öls (Sdp. 45 bis 72° bei 3 mm) rochen ähnlich wie Carvon, lieferten aber kein Semicarbazon.

Für die in einer Ausbeute von 0,166 bis 0,300 % aus den Zweigen und Nadeln destillierten Öle hat A. W. Schorger[2]) folgende Konstanten beobachtet: d_{15° 0,8655 bis 0,8739, α_{D20° — 3,20 bis + 38,68°, n_{D15° 1,4754 bis 1,4775, S. Z. 0,48 bis 1,30, E. Z. 18,49 bis 24,27, E. Z. nach Actlg. 28,64 bis 39,83. Die Öle waren meistens blaß grünlichgelb gefärbt, bisweilen zeigten sie aber eine dunkel grünlichbraune Farbe.

Im Destillationswasser wurde Furfurol durch die Farbreaktion mit Anilin und Salzsäure nachgewiesen. Das Öl enthielt 12 bis 16 % l-α-Pinen (charakterisiert durch das Nitrolpiperidid vom Smp. 117 bis 118°), d-Sylvestren (Caren?) (Dihydrochlorid, Smp. 72 bis 72,5°), d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 113°) und Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124 bis 124,5°). Der Gehalt an Sylvestren, Limonen und Dipenten zusammen betrug 54 bis 58 %. Das Öl enthielt ferner 8 % Bornylacetat, das durch Verseifung zu Borneol (charakterisiert durch Oxydation zu Campher) und Essigsäure (Analyse des Silbersalzes) gekennzeichnet wurde, sowie 4 % freies Borneol. In den höchstsiedenden Anteilen des Öls wurden 6 bis 7 % eines Sesquiterpens gefunden, das der Autor nicht mit irgend einem der bekannten Sesquiterpene identifizieren konnte. Er nennt es vorläufig: Libocedren. Sdp. 260 bis 280°; d_{20° 0,9292; α_D + 6,4°; n_{D20° 1,4994. Das Hydrochlorid schmilzt von 132 bis 133°.

Um den Einfluß des Lagerns auf die Ölausbeute festzustellen, wurden sowohl frische Nadeln, als auch solche, die einige Wochen an der Luft gelegen hatten, destilliert. Die Ausbeute aus den frischen Nadeln betrug 0,206 bis 0,226, die aus gelagerten Nadeln 0,240 bis 0,267 % (berechnet auf das Gewicht des frischen Materials). Ferner wurde gefunden, daß die Nadeln in den

[1]) Chem. Weekblad 9 (1912), Nr. 11.
[2]) Journ. ind. eng. Chem. 8 (1916), 22.

Monaten Mai und November ölreicher sind als in den Monaten Juni bis Oktober, während der Gehalt an Gesamt-Borneol in den Monaten August und September am größten ist. Bäume von offenen Standorten liefern ein ölreicheres Material als solche, die zwischen anderm Holz gewachsen sind. Um zu prüfen, ob während der verschiedenen Stadien der Destillation Öl von gleicher Zusammensetzung überdestilliert, wurden die Anteile, die bei einer Destillationsdauer von 10 Stunden übergingen, getrennt aufgefangen; während der ersten 4 Stunden destillierte die Hauptmenge (89 %) über, die normale Eigenschaften besaß, während der Rest abweichende Konstanten zeigte.

Aus der Rinde wurde 0,14 % Öl von schwach grünlichgelber Farbe gewonnen: $d_{15°}$ 0,8621, $\alpha_{D20°} + 1,10°$, $n_{D15°}$ 1,4716, S. Z. 0,60, E. Z. 3,22, E. Z. nach Actlg. 9,53. Es enthielt sehr viel (75 bis 85 %) l-α-Pinen (Nitrolpiperidid, Smp. 117 bis 118°), 5 bis 6 % Dipenten (Dihydrochlorid, Smp. 48 bis 49°) sowie vermutlich geringe Mengen Borneol resp. Bornylacetat und hochsiedende Bestandteile von grüner Farbe.

142. Öl von Libocedrus Bidwillii.

Aus den Blättern von *Libocedrus Bidwillii* Hook., einer in Neu-Seeland vielfach vorkommenden Conifere, gewann B. H. Goudie[1]) 0,42 bis 0,62 % eines grünlichgelben Öls mit folgenden Eigenschaften: d 0,8754, α_D 25,25°[2]). Der Elementaranalyse zufolge enthielt das Öl 88 % Kohlenstoff und 11,9 % Wasserstoff, also keine sauerstoffhaltigen Verbindungen. — Die terpenhaltige Fraktion (30 % des Öls) enthielt in der Hauptsache d-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 102°). Der Hauptteil der bei gewöhnlichem Druck gewonnenen sesquiterpenhaltigen Fraktion (70 % des Öls) mit den Eigenschaften: Sdp. 250 bis 254° (760 mm), d 0,9004, $\alpha_D + 28,9°$, n_D 1,501 entsprach der Formel $(C_5H_8)_x$. In einem neuen Versuch fraktionierte der Autor das Öl bei 12 und 19 mm Druck und wies nach, daß der sesquiterpenhaltige Teil ursprünglich stark linksdrehend war, und daß die gefundene Drehung ($\alpha + 28,9°$) auf ein zu starkes Erhitzen der Fraktionen zurückzuführen war. Welches Sesquiterpen vorlag, ließ sich nicht ermitteln.

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. 42 (1923), T. 351.

[2]) Das Vorzeichen des Drehungswinkels ist nicht angegeben. Weiter unten bemerkt der Autor, das ursprüngliche Öl drehe nach links.

143. Thujaöl.

Oleum Thujae. — Essence de Thuya. — Oil of Thuja.

Herkunft und Gewinnung. Das Thujaöl wird durch Destillation der Blätter und Zweigenden des Lebensbaumes *(Arbor vitae), Thuja occidentalis* L. (in Nordamerika „Weiße Ceder oder Sumpfceder" genannt), mit Wasserdampf gewonnen. Die Ausbeute schwankt, wie E. Jahns[1]) bei mehreren in Deutschland ausgeführten Destillationen feststellte, je nach der Jahreszeit zwischen 0,4 und 0,65 %.

Sie ist am größten im Frühjahr (März) und nimmt gegen den Sommer (Juni) zu stark ab. Das für den Konsum nötige Öl wird hauptsächlich in Nordamerika, besonders in Vermont, destilliert, wo die Blätter und Zweige nach Ayer[2]) bis 1 % Öl enthalten sollen. Die Bäume, die die Sonne von allen Seiten zu bestrahlen vermag, sind die besten. Die Destillationseinrichtungen sind oft nur sehr primitiver Art. Die wichtigste Obliegenheit bei dem ganzen Prozeß bildet das Packen der Zweige und Blätter in die Blasen, da beim Destillieren möglichst keine Lücken sein dürfen. Je größer der Dampfdruck ist, um so bessere Ausbeuten erhält man. Zuweilen ist das Thujablätteröl wasserklar, manchmal, wenn die Bäume sehr im Schatten gestanden haben, auch dunkelfarbig. Kaltes Wetter beeinträchtigt den Ölgehalt der Blätter nicht, wohl aber den des Holzes.

Das Öl von *Thuja occidentalis* wird trotz seiner ganz andern Eigenschaften oft mit dem von *Juniperus virginiana* L., der roten Ceder, verwechselt.

Eigenschaften. Thujaöl ist farblos oder gelb bis grüngelb gefärbt, dünnflüssig und hat einen charakteristischen, starken, campherartigen, an Rainfarn erinnernden Geruch und einen bitteren Geschmack. d_{15° 0,915 bis 0,935; α_D — 10 bis — 14°; n_{D20° 1,456 bis 1,459; S. Z. bis 1; E. Z. 16,8 bis 31,7; E. Z. nach Actlg. 32 bis 48. Es löst sich in 3 bis 4 Teilen 70 %igen Alkohols klar auf und siedet von 160 bis 250°, wobei die Hauptmenge zwischen 180 und 205° übergeht. Im Destillationsvorlauf findet sich Ameisensäure und Essigsäure.

Ganz anders verhielt sich in bezug auf Ausbeute, spez. Gewicht und Drehung ein Öl, das B. N. Rutowski und S. A. Busse[3])

[1]) Arch. der Pharm. **221** (1888), 749, Anm.

[2]) Oil Paint and Drug Reporter Juni **1906**, 17.

[3]) Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut, Moskau **1924**, Heft 10, S. 20.

hergestellt haben. Sie gewannen aus Zweigspitzen und Blättern, die im Botanischen Garten Nikitski (Krim, Jalta) im Juni gesammelt worden waren, durch Destillation 0,082 % eines ätherischen Öls mit folgenden Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,8993, α_D + 15,59°, n_D 1,4810, S. Z. 0,54, E. Z. 23,26, E. Z. nach Actlg. 49,55, Carbonylzahl nach Walther 43,7, löslich in 4,5 Vol. 90 %igen und in 25 Vol. 80 %igen Alkohols. Ein anderes von Rutowski und Gussewa[1]) hergestelltes, aus dem Suchum-Gebiet stammendes Öl hatte normale Eigenschaften.

Die Giftwirkung des Laubes von *Thuja occidentalis* ist nach Th. Sabalitschka[2]) auf das darin enthaltene ätherische Öl zurückzuführen.

Zusammensetzung. Jahns[3]) gewann durch fraktionierte Destillation eine rechtsdrehende bei 156 bis 161° destillierende Terpenfraktion, ein rechtsdrehendes bei 195 bis 197° siedendes Öl sowie ein linksdrehendes vom Sdp. 197 bis 199°. Diese beiden letzten Fraktionen waren sauerstoffhaltig, entsprachen der Formel $C_{10}H_{16}O$ und wurden, da sie nur optisch isomer zu sein schienen, als l- und d-Thujol bezeichnet.

Die späteren Untersuchungen Wallachs[4]) klärten die Zusammensetzung des Thujaöls vollständig auf. Die Identität des um 160° siedenden Terpens mit d-α-Pinen (Nitrosochlorid) wurde festgestellt. In der bis 190° siedenden Fraktion ist ein Körper enthalten, der durch Kali unter Bildung von Kaliumacetat angegriffen wird und wahrscheinlich ein Essigsäureester ist. Der von 190 bis 200° siedende Anteil enthält zwei chemisch ganz verschiedene Ketone der Formel $C_{10}H_{16}O$, l-Fenchon und d-Thujon.

Aus den um 220° siedenden Bestandteilen des Thujaöls erhielt Wallach[5]) ein bei 93 bis 94° schmelzendes inaktives Oxim, das sich als Derivat des Carvotanacetons[6]) erwies. Da Semmler[7]) gefunden hat, daß Thujon beim Erhitzen auf höhere Temperatur

---

[1]) Riechstoffindustrie **1927**, 185.

[2]) Mitt. a. d. Dendrologischen Ges. **1924**, Nr. 34, S. 131; Pharm. Ztg. **70** (1925), 1184.

[3]) Arch. der Pharm. **221** (1883), 749, Anm.

[4]) Liebigs Annalen **272** (1892), 99.

[5]) Ebenda **275** (1893), 182.

[6]) Ebenda **279** (1894), 384.

[7]) Berl. Berichte **27** (1894), 895.

in Carvotanaceton übergeht, so ist es wahrscheinlich, daß das Carvotanaceton als solches nicht im natürlichen Thujaöl enthalten ist, sondern erst bei der fraktionierten Destillation aus dem Thujon entsteht.

Später fand Wallach[1]) gelegentlich der Darstellung des Semicarbazons aus l-Fenchon des Thujaöls, daß dieses Fenchon, das zur Entfernung des Thujons mit Salpetersäure behandelt worden war, einen Gehalt an l-Campher aufwies. Die durch diese Entdeckung veranlaßte erneute Untersuchung des Thujaöls ergab, daß darin kein Campher, wohl aber l-Borneol oder Ester des l-Borneols enthalten sind, die bei der Herausarbeitung des Fenchons auf die übliche Weise unter Benutzung von Oxydationsmitteln in l-Campher übergehen. Die durch Verseifung der Ester erhaltenen Säuren sind hauptsächlich Essigsäure und Valeriansäure[2]).

HOLZÖL. Ein unter dem Namen „Weißes Cedernöl" aus dem Holz gewonnenes Destillat, das Schimmel & Co.[3]) aus Amerika erhalten hatten, zeigte in seinem ganzen Verhalten große Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Cedernholzöl des Handels (von *Juniperus virginiana* L.). Es war von blaßbrauner Farbe, roch schwach balsamisch und hatte folgende Konstanten: d_{15° 0,9500, $\alpha_D - 22^\circ 6'$, n_{D20° 1,50790, S. Z. 0,9, E. Z. 4,1, E. Z. nach Actlg. 29,9, löslich in etwa 9 bis 10 Vol. 90 %igen Alkohols; mit 95 %igem Alkohol war das Öl zunächst klar mischbar, bei Zusatz von mehr als 0,5 Vol. Alkohol trat aber Trübung und Abscheidung ein, und erst mit 3,5 Vol. Lösungsmittel und mehr wurde eine dauernd klare Lösung erhalten. Bei der Destillation aus dem Ladenburgkolben ging das Öl unter 761 mm Druck folgendermaßen über: 265 bis 270° 24 %, 270 bis 275° 42 %, 275 bis 280° 12 %, 280 bis 290° 14 %, Rückstand 8 %.

WURZELÖL. Das Öl der Wurzel hat eine tiefbraune Farbe, einen thymochinonähnlichen Geruch und das spez. Gewicht 0,979. Die Ausbeute an Öl beträgt 2,75 %[4]).

---

[1]) Liebigs Annalen **353** (1907), 213.

[2]) Rutowski u. Gussewa, Riechstoffindustrie **1927**, 185.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 85.

[4]) Ebenda April **1892**, 43.

ÖL DER FRÜCHTE. Das von Rutowski, Winogradowa und Kondratski[1]) aus grünen Früchten in einer Ausbeute von 0,39 % erhaltene Öl zeigte die Eigenschaften: $d_{4°}^{20°}$ 0,8617, α_D + 21,73°, $n_{D20°}$ 1,4700, S. Z. 0,33, E. Z. 3,66, E. Z. nach Actlg. 11,24, löslich in 5,7 Vol. 90 %igen Alkohols.

144. Öl von Thuja orientalis.

Aus den Zweigspitzen und Blättern von *Thuja orientalis* L., die im Botanischen Garten Nikitski (Krim, Jalta) im Juni gesammelt worden waren, gewannen B. N. Rutowski und S. A. Busse[2]) durch Destillation 9,12 %[3]) eines ätherischen Öls mit folgenden Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,87955, α_D + 13,78°, $n_{D20°}$ 1,4792, S. Z. 0,34, E. Z. 15,14, E. Z. nach Actlg. 37,2, Carbonylzahl nach Walther 0, löslich in 8,5 Vol. 90 %igen Alkohols. Bei 15 mm Druck wurden folgende Fraktionen erhalten: 50 bis 60° 52,5 %, 60 bis 85° 9,5 %, 95 bis 120° 7,8 %, über 120° 29,1 %. Die erste Fraktion stellte fast reines d-α-Pinen dar (Nitrosochlorid, Smp. 103,5°). Die vierte Fraktion enthielt einen Sesquiterpenalkohol und vielleicht Caryophyllen (Nitrosochlorid, Smp. 164°; Nitrosat, Smp. 154°).

145. Öl von Thuja plicata.

Herkunft. Der amerikanische Lebensbaum oder die Washington-Ceder, „Pacific arbor vitae", „Red cedar" oder „Canoe cedar" führt eine ganze Anzahl synonymer botanischer Bezeichnungen, und zwar: *Thuja plicata* Lamb. non Don, *Th. gigantea* Nutt., *Th. Menziesii* Dougl., *Th. Douglasii* Nutt. und *Th. Lobii* hort. oder richtiger *Th. Lobbi* hort. nach Lobb, der den Baum 1853 aus dem westlichen Nordamerika in Europa eingeführt hat.

ÖL DER BLÄTTER UND ZWEIGE.

Das Öl der Blätter und Zweige wird in den Vereinigten Staaten in ziemlichen Mengen destilliert. Nach einer Schätzung des „United States Forest Service" aus dem Jahre 1916 wurde die jährliche Erzeugung von „Red cedar"-Öl auf 15000 bis 20000 Pfund angegeben[4]).

---

[1]) Arb. a. d. Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Inst. Moskau 1925, Heft 11, S. 5.

[2]) Ebenda 1924, Heft 10, S. 20.

[3]) Hier muß ein Druckfehler vorliegen.

[4]) Oil Paint and Drug Reporter; Perfum. Record 7 (1916), 258.

Eigenschaften. Das Öl ist wiederholt zum Zweck der wissenschaftlichen Untersuchung, und zwar von W. C. Blasdale[1]), J. W. Brandel und A. H. Dewey[2]), Schimmel & Co.[3]), R. E. Rose und C. Livingston[4]), Pigulewski und Nikitina[5]) und von B. N. Rutowski und S. A. Busse[6]) dargestellt worden. Die dabei erhaltenen Ausbeuten schwankten zwischen 0,8[2]) und 2,8 %[1]), also innerhalb recht weiter Grenzen, was wohl z. T. auf verschiedene Jahreszeiten während der Ernte, z. T. aber auch darauf zurückzuführen ist, daß frischeres oder weniger frisches Material verwendet wurde. Auch ist der Unterschied dadurch bedingt, daß in einigen Fällen nur Blätter, in anderen auch Zweige mit größeren oder geringeren Holzbestandteilen destilliert wurden. Demgemäß weisen auch die Eigenschaften der Öle starke Verschiedenheiten auf. d_{15° 0,8997 bis 0,940; α_D — 7° bis + 5°; n_D 1,455 bis 1,457; S. Z. 0,8 bis 6; E. Z. 2 bis 26; E. Z. nach Actlg. 6 bis 33; löslich in jedem Verhältnis in 70 % Alkohol, manchmal auch weniger gut unter Opalescenz in 8 Teilen. Der Geruch wird als terpenartig[1]), campherähnlich[2]) oder als thujonartig[3]) bezeichnet.

Zusammensetzung. Die niedrigst siedenden Anteile bestehen aus d-α-Pinen[2])[4]) (Nitrosochlorid) und Sabinen[6]) (Sabinensäure, Smp. 56°). Der charakteristischste Bestandteil ist l-α-Thujon (Tribromid, Smp. 121 bis 122°[2])[4]), Semicarbazon, Smp. 185 bis 186°[3]), 186 bis 188°[4]), α_D des daraus regenerierten Thujons — 5° 12′[3])). Fenchon (Oxim, Smp. 164°) wurde von Brandel und Dewey festgestellt, während dieses Keton in dem von Rose und Livingston untersuchten Öl nicht zugegen war. Der oberhalb 220° siedende Rückstand gab in einem Falle[2]) eine hohe Verseifungszahl und enthielt zweifellos viel Borneolester, da bei der Oxydation mit Salpetersäure Campher erhalten wurde. Das mit Natrium und Alkohol reduzierte Öl gab nach dem Acetylieren eine E. Z. 96,83, was einem Gehalt von etwa 28,5 % Alkoholen entspricht. Thujylalkohol ist in 2 Ölen[4])[6]) in

---

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. 29 (1907), 539.
[2]) Pharm. Review 26 (1908), 248.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 87.
[4]) Journ. Americ. chem. Soc. 34 (1912), 201.
[5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 51 (1920), 77.
[6]) Arb. a. d. Wissensch. Inst. Moskau 1924, Heft 10, S. 19.

geringer Menge (1 bis 3 %[1])) gefunden worden. Er ist wahrscheinlich als Essigester anwesend[1]) und wurde durch seine Konstanten[1]) sowie durch das Semicarbazon (Smp. 183°) des durch Oxydation erhaltenen Thujons[2]) nachgewiesen. Die höchstsiedenden Anteile eines Öls, das aus Blättern und Zweigspitzen eines in der Krim gewachsenen Baumes gewonnen war, enthielten einen aliphatischen Ester[2]), der nach der Verseifung einen deutlichen Rosengeruch und nach weiterer Oxydation einen ebenso deutlichen Citralgeruch entwickelte.

ÖL DES HOLZES.

Bei der Destillation von zu Spänen zerkleinertem Holz mit Wasserdampf erhielt Blasdale[3]) durch Ausschütteln des Destillats mit Äther weiße, bei 80° schmelzende Kristalle, die den charakteristischen, stechenden Geruch des Holzes hatten und denen die Molekularformel $C_{10}H_{12}O_2$ zukommen dürfte.

146. Öl von Thuja Wareana.

Ein aus den Blättern von *Thuja Wareana* hort. (= *Thuja occidentalis Wareana* hort.) im Suchumgebiet (Kaukasus) mit einer Ausbeute von 0,89 % (auf frisches Material bezogen) gewonnenes Öl hatte nach B. N. Rutowski und K. A. Gussewa[4]) folgende Konstanten: $d_{20°}$ 0,9078, α_D — 1,23°, $n_{D20°}$ 1,4550, löslich in 0,1 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 1,5, E. Z. 16,36, E. Z. nach Actlg. 30,36. Das Öl wurde in 2 zwischen 158 und 166° (760 mm) und in 3 zwischen 82 und 90° (12 mm) und höher siedende Fraktionen zerlegt. Identifiziert wurden Sabinen (Oxydation zu Sabinaketon, Semicarbazon, Smp. 130°), α-Thujon (Semicarbazon, Smp. 185 bis 187°), Thujylalkohol (Oxydation zu einer Dicarbonsäure, Smp. 113°).

147. Öl von Thuja gigantea var. semperaurea.

Aus den Zweigspitzen von *Thuja gigantea* var. *semperaurea* (= *Thuja occidentalis aureo-spicata*) wurden nach B. N. Rutowski

---

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. **34** (1912), 201.
[2]) Arb. a. d. Wissensch. Inst. Moskau **1924**, Heft 10, S. 19.
[3]) Journ. Americ. chem. Soc. **29** (1907), 539.
[4]) Riechstoffindustrie **1927**, 185.

und K. A. Gussewa[1]) im Suchumgebiet (Kaukasus) durch Wasserdampfdestillation 3,07 % eines Öles mit folgenden Konstanten gewonnen: $d_{20°}$ 0,9145, α_D — 1,21°, $n_{D20°}$ 1,4552, löslich in 0,1 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 2,34, E. Z. 26, E. Z. nach Actlg. 47,15. Man zerlegte das Öl in 3 zwischen 155 und 174° (760 mm) und in 5 zwischen 85 und 95° (15 mm) siedende Fraktionen und identifizierte α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 100°), α-Thujon (Semicarbazon, Smp. 174°; Tribromid, Smp. 120°) und Thujylalkohol[2]).

VERSCHIEDENE THUJAÖLE.

Von den Blätterölen zweier im Kaukasus gewachsenen Thuja-Arten geben Pigulewski und Nikitina[3]) die Eigenschaften an.

Öl aus *Thuja dolabrata* L. (*Thujopsis dolabrata* Sieb. et Zucc.): $d_{15°}$ 0,920, α_D + 16,0°, S. Z. 3,17, V. Z. 25,67.

Öl aus *Thuja compacta* Standish: $d_{16°}$ 0,956, α_D + 2,60°, S. Z. 6,85, V. Z. 43,40.

148. Cypressenöl.

Oleum Cupressi. — Essence de Cyprès. — Oil of Cypress.

Herkunft und Gewinnung. Cypressenöl wird aus den Blättern und jungen Zweigen von *Cupressus sempervirens* L. (*C. fastigiata* DC.) destilliert. Die Ausbeute beträgt je nach der Jahreszeit, der Frische des Materials und der Art der Destillation 0,2 bis 1,2 %.

Wie G. W. Pigulewski und S. G. Fichtenholz gezeigt haben, ist das Alter der zur Destillation verwendeten Triebe wichtig für die Zusammensetzung und Eigenschaften des ätherischen Öls. Junge Zweige liefern ein Produkt von geringerer Dichte und größerem Drehungsvermögen (französisches Öl), ältere Triebe ergeben ein schwereres Produkt (deutsches Öl). Die Linksdrehung des Öls hängt von der Linksdrehung der Fraktion 170 bis 205° ab[4]).

Die Verschiedenheit des französischen Öles ist außer auf eine andere Destillationsart auch darauf zurückzuführen, daß in

[1]) Riechstoffindustrie **1927**, 185.

[2]) Über den Nachweis findet sich keine Angabe.

[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **51** (1920), 77; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 240.

[4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **51** (1920), 87; Chem. Zentralbl. **1923**, IV. 463.

Frankreich manchmal andere Cypressen-Arten mitdestilliert werden (s. S. 249).

Eigenschaften. Cypressenöl ist eine gelbliche, angenehm nach Cypressen riechende Flüssigkeit, die nach dem Verdunsten einen deutlich an Ladanum erinnernden, ambraähnlichen Geruch hinterläßt. Die physikalischen Eigenschaften der in Deutschland destillierten Öle weichen von den in Südfrankreich gewonnenen ziemlich stark ab, und zwar sind die deutschen Destillate schwerer als die französischen.

Deutsche Destillate zeigten: d_{15° 0,88 bis 0,90, α_D + 4 bis + 18°, n_{D20° 1,474 bis 1,480, S. Z. 1,5 bis 4,0, E. Z. 13 bis 22, E. Z. nach Actlg. 27 bis 51; löslich in 2 bis 7 Vol. 90 %igen Alkohols u. m., gelegentlich mit geringer Trübung.

Bei französischen Ölen wurde beobachtet: d_{15° 0,868 bis 0,884, α_D + 7° 30′ bis + 31°, n_{D20° um 1,471 bis 1,476, S. Z. bis 2, E. Z. 3 bis 17, E. Z. nach Actlg. 9 bis 32; löslich in 4 bis 7 Vol. 90 %igen Alkohols, zuweilen mit geringer Trübung.

Algerische Öle hatten die Eigenschaften: d_{15° 0,8696 bis 0,8835, α_D + 22° 18′ bis + 31°, n_{D20° 1,46974 bis 1,47593, S. Z. bis 0,8, E. Z. 11 bis 32, E. Z. nach Actlg. 16,8 bis 35,5, löslich in 6 bis 8 Vol. 90 %igen Alkohols, event. mit geringer Trübung, nicht klar löslich in 10 Vol. 90 %igen Alkohols.

Ein in Spanien, in Carcagente (Valencia) gewonnenes Cypressenöl [1]) wies folgende Konstanten auf: d_{15° 0,8942, α_D + 25° 20′, n_{D20° 1,4810, S. Z. 0,6, E. Z. 23,2 (entsprechend einem Gehalt von 8,12 % Terpinylacetat), E. Z. nach Actlg. 44,06 (entsprechend einem Gehalt von 12,12 % an Gesamtalkohol). Löslich in 6,4 Vol. 90 %igen Alkohols. Verhalten im Ladenburgkölbchen: (715 mm) 145 bis 155°, 7,68 %, 155 bis 156°, 11,07 %, 156 bis 158°, 14,63 %, 158 bis 162°, 20,65 %, 162 bis 190°, 24,95 %, 190 bis 200°, 7,65 %, Rückstand 13,37 %. Das Öl enthielt reichlich Cedrol.

Zusammensetzung. Durch Untersuchungen im Laboratorium von Schimmel & Co. [2]) sind in dem Öle eine ganze Reihe von

[1]) D. B. Dorronsoro, Estudio químico de Esencias naturales españolas. Memorias de la Real Academia de Ciencias exactas, fisicas y naturales de Madrid **29**, 1919.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 71; April **1904**, 32; Oktober **1904**, 19; April **1910**, 36; April **1913**, 44.

Bestandteilen aufgefunden worden. Das verarbeitete Öl hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8922, $\alpha_D +$ 5′, $n_{D20°}$ 1,47416, V. Z. 25,3, E. Z. nach Actlg. 50,5. Diese Werte entsprechen einem Gehalt von 8,8 % an Estern $C_{10}H_{17}OCOCH_3$ und von 14,4 % an Alkoholen $C_{10}H_{18}O$. In 10 Teilen 90 %igen Alkohols war das Öl nicht klar löslich. Nachgewiesen wurden folgende Verbindungen:

Furfurol. Die ersten bei der Destillation im Vakuum übergehenden Tropfen gaben mit einer Lösung von salzsaurem Anilin in Anilin die charakteristische Purpurfärbung.

d-α-Pinen. (Nitrosochlorid, Smp. 102 bis 103°; Benzylaminderivat, Smp. 122 bis 123°, und 124°.)

d-Camphen, war mit Hilfe der Isoborneolreaktion in allen zwischen 160 und 170° destillierenden Fraktionen, die den größten Teil des Öles ausmachen, nachweisbar. (Isoborneol, Smp. 206 bis 207°.) Das rohe Isoborneol besaß einen kräftigen, moderigen Nebengeruch, der die Gegenwart von Fenchen im ursprünglichen Öl vermuten läßt.

d-Sylvestren. (Dichlorhydrat, Smp. 72°; Bromid, Smp. 134 bis 135°.) Wie bei den andern Ölen, die Sylvestrenderivate lieferten, wird auch hier die Ursache ihres Entstehens auf ursprünglich anwesendes Caren zurückzuführen sein (s. Bd. I, S. 326).

Cymol ist nur in geringer Menge im Cypressenöl vertreten. (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 155 bis 156°; Propenylbenzoesäure, Smp. 160 bis 161°.)

Keton. Die bei 80 bis 90° (3 bis 4 mm) siedende Fraktion enthält ein nicht näher definiertes Keton von eigenartigem, sowohl dem Menthon als auch dem Thujon verwandtem Geruch. Smp. des Semicarbazons 177 bis 178°.

Ob Sabinol in dem Öl enthalten ist, dessen Gegenwart früher [1]) vermutet worden war, weil bei der Oxydation der betreffenden Fraktion eine ähnlich wie α-Tanacetondicarbonsäure schmelzende Säure entstanden war, konnte auch bei einer zweiten Untersuchung [2]) nicht entschieden werden.

Bei dieser Gelegenheit wurde aber das Vorhandensein von Terpinenol-4 festgestellt.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 34.

[2]) Ebenda April 1913, 44.

Cupressus Lambertiana Carr., *Cupressus fastigiata* DC. und *Cupressus lusitanica* Mill.

Verwendung. Nach W. A. Poucher[1]) eignen sich das eigentliche Cypressenöl und auch das von *Cupressus lusitanica* wegen ihres ambraähnlichen Geruchs zur Herstellung sogenannter Ambra-Fixiermittel.

Über die Anwendung von Cypressenöl als Mittel gegen Keuchhusten sind von O. Soltmann[2]) im Leipziger Kinderkrankenhaus Untersuchungen in großem Maßstabe mit bestem Erfolg ausgeführt worden. Die keuchhustenkranken Kinder werden in der Weise behandelt, daß von einer alkoholischen Lösung des Cypressenöls, im Verhältnis von 1 Teil Öl auf 4 Teile Alkohol, viermal täglich etwas auf Oberbett, Kopfkissen und Leibwäsche der Kinder aufgeträufelt wird.

ÖL DER CYPRESSENFRÜCHTE. Ein aus Früchten von *Cupressus sempervirens* L. in Südfrankreich destilliertes Öl hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8686, $\alpha_D + 30° 48'$, S. Z. 0, E. Z. 6,74, E. Z. nach Actlg. 11,78, löslich in 6 Vol. u. m. 90%igen Alkohols[3]).

Bei der Destillation der von den Samen befreiten Zapfen erhielten Roure-Bertrand Fils[4]) 0,415% hellbernsteingelbes ätherisches Öl von den Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8739, $\alpha_D + 29° 52'$, S. Z. 1,0, V. Z. 9,8, E. Z. nach Actlg. 21,0, löslich in 4 Vol. u. m. 90%igen Alkohols.

Die Samen enthalten kein ätherisches Öl.

149. Öl von Cupressus sempervirens pyramidalis.

Aus den frischen Blättern von *Cupressus sempervirens pyramidalis* hort. (Suchum-Gebiet) gewannen B. N. Rutowski, I. W. Winogradowa und W. M. Koslow[5]) durch Wasserdampfdestillation 0,12% eines ätherischen Öls mit folgenden Kon-

---

[1]) Pharmaceutical Journ. **110** (1923), 181.

[2]) Keuchhusten und Cypressenöl. Therapie der Gegenwart, März 1904. — Vgl. auch H. Winterseel, Das Cypressenöl. Inaug.-Dissert. d. med. Fakultät. Bonn 1908.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 17.

[4]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1912**, 25; Bull. Soc. chim. IV. **13** (1913), 752.

[5]) Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut, Moskau **1925**, Heft 11, S. 116.

stanten: $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,8735, α_D + 20,24°, n_{D20° 1,4735, S. Z. 0,29, E. Z. 5,79, E. Z. nach Actlg. 16,3.

Bei der Dampfdestillation des Holzes[1]) wurde 1,13 % Öl erhalten. $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,9296; α_D + 4,7°; n_{D20° 1,4955; S. Z. 0,35; E. Z. 17,54; E. Z. nach Actlg. 31,02; löslich in 0,9 Vol. 90 %igen Alkohols.

150. Öl von Cupressus Lambertiana.

Die Blätter des in den Gärten der Riviera oft anzutreffenden Baumes *Cupressus Lambertiana* Carr. (*C. macrocarpa* Hartw.) geben bei der Destillation etwa 0,1 % Öl. d_{15° 0,8656; α_D + 31° 53′; S. Z. 1,5; E. Z. 13,9; E. Z. nach Actlg. 50,82; trübe löslich in 9 bis 10 Vol. 80 %igen Alkohols, klar löslich in 0,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Der Geruch des gelbgrünen Öls hat Melissencharakter, was wahrscheinlich durch die Gegenwart von Citronellal bedingt ist. Beim Ausschütteln mit Natriumbisulfit konnten in der Tat aldehydische Bestandteile nachgewiesen werden, doch war deren Menge zu gering, um ihre Identität festzustellen. Die nichtaldehydischen Anteile riechen pfefferähnlich und enthalten möglicherweise Cymol[2]).

151. Öl von Cupressus lusitanica.

Cupressus lusitanica Mill. (*C. glauca* Lam.; *C. pendula* l'Hérit.; *C. Uhdeana* Gord.; *C. sinensis* hort.) wird in Portugal, Spanien und Italien in Gärten gezogen und soll 1683 nach Frankreich gebracht worden sein. Aus 400 kg Zweigen erhielten Roure-Bertrand Fils[3]) 1 kg (0,25 %) Öl von den Eigenschaften: d_{15° 0,8723, α_D + 9° 10′, S. Z. 1,05, V. Z. 9,8, V. Z. nach Actlg. 26,6; löslich in 3 u. m. Vol. 90 %igen Alkohols.

152. Öl von Cupressus torulosa.

Die Blätter der Himalaja-Cypresse, *Cupressus torulosa* Don, gaben nach J. L. Simonsen[4]) bei der Dampfdestillation 0,5 bis

[1]) Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut, Moskau **1925**, Heft 11, S. 5.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 84.

[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1912**, 8, 25; G. Laloue, Bull. Soc. chim. IV. **13** (1913), 752.

[4]) Indian Forest Rec. **10** (1923), 1; Journ. Soc. chem. Ind. **42** (1923), A. 1099; Chem. Zentralbl. **1923**, III. 1415.

0,8 % eines hellbraunen, wohlriechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{80°}^{80°}$ 0,87, $[\alpha]_{D80°}$ + 41,72°, $n_{D80°}$ 1,479, S. Z. 0,68, V. Z. 10,71, V. Z. nach Actlg. 41,4. Außer d-Sabinen, α-Pinen, Dipenten, Terpinen, freier oder gebundener Propion-, Capryl- und Laurinsäure schien das Öl kleine Mengen γ-Terpineol und Δ^1-Menthenol-4 zu enthalten (Anwesenheit von trans-Terpin und 1,4-Terpin). — Bisher war γ-Terpineol noch nicht in ätherischen Ölen gefunden worden. — Ferner isolierten die Autoren zwei Sesquiterpenfraktionen aus dem Öl. Die eine (Sdp. 195 bis 200° [100 mm]; $d_{80°}^{80°}$ 0,9162; $[\alpha]_{D80°}$ — 15,9°; $n_{D80°}$ 1,507) entsprach der Formel $C_{15}H_{24}$, die andre (Sdp. 205 bis 220° [100 mm]; $d_{80°}^{80°}$ 0,9419; $[\alpha]_{D80°}$ — 19,2°; $n_{D80°}$ 1,506) hatte die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$.

Aus Blättern und grünen Früchten wurden 0,054 % Öl gewonnen[1]). $d_{4°}^{20°}$ 0,8615; α_D + 47,75°; $n_{D20°}$ 1,4780; S. Z. 0,78; E. Z. 28,21; E. Z. nach Actlg. 45,26; löslich in 3,1 Vol. 90 %igen Alkohols.

ÖLE VERSCHIEDENER CUPRESSUS-ARTEN aus der Krim[1]):

Cupressus aromatica Gord. Die grünen Früchte gaben bei der Destillation 0,85 % Öl. $d_{4°}^{20°}$ 0,8655; α_D — 25,14°; $n_{D20°}$ 1,4685; S. Z. 0,81; E. Z. 0,15; E. Z. nach Actlg. 3,60; unlöslich in 90 %igem Alkohol.

Cupressus Goweniana Gord. Das Öl der grünen Früchte wurde in einer Ausbeute von 1,62 % erhalten. $d_{4°}^{20°}$ 0,8568; α_D + 25,38°; $n_{D20°}$ 1,4678; S. Z. 0,38; E. Z. 0,76; E. Z. nach Actlg. 3,52; unlöslich in 90 %igem Alkohol.

Cupressus funebris Endl. (*C. pendula* Staunt.). Frische Blätter dieser in China einheimischen Trauer-Cypresse gaben 0,18 % Öl.

153. Hinokiöl.

Das weiße Holz des in Japan kultivierten Hinokibaumes *Chamaecyparis obtusa* Endl. (*Retinispora obtusa* Sieb. et Zucc.), der auf Formosa ausgedehnte Urwälder bildet, wird zum Bau der Shintô-Tempel sowie zur Anfertigung von Lackwaren benutzt[2]).

---

[1]) Rutowski, Winogradowa u. Kondratski, Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut, Moskau 1925, Heft 11, S. 83.

[2]) Rein, Japan. Leipzig 1896. Bd. 2, S. 277.

ÖL DER BLÄTTER. Das aus den Blättern destillierte Öl[1]) riecht ähnlich wie Sadebaum- oder Thujaöl. Auffallend ist seine außerordentlich niedrige Siedetemperatur. Etwa die Hälfte geht bei der Destillation zwischen 110 und 160° über, das Übrige siedet zwischen 160 und 210°[2]).

ÖL DES HOLZES. Aus dem Holz hat So Uchida[3]) 2,4 % eines Öls destilliert, das in rohem Zustand eine rötlichbraune, leicht bewegliche Flüssigkeit darstellte und einen empyreumatischen Geruch besaß. Nach der Rektifikation und der Behandlung mit verdünnter Sodalösung zeigte es die Dichte $d_{15,5^\circ}$ 0,8821; $[\alpha_D]$ + 50,37° (10 %ige Lösung in Chloroform); $n_{D18,5^\circ}$ 1,4990. Etwa 70 % des Öls bestehen aus d-α-Pinen, das durch sein Hydrochlorid gekennzeichnet und durch dessen Sublimation gereinigt wurde; Smp. 132,5 bis 135,5°. Die Angaben von 125° (Wallach) und 131° (Long) hält Uchida für nicht korrekt. Ferner besteht das Öl zu etwa 24 % aus Sesquiterpenen, von denen Cadinen durch das Chlorhydrat (Smp. 117 bis 118°) nachgewiesen wurde. Das Bromhydrat schmolz bei 124 bis 125°.

ÖL DER WURZELN. Muster von Ölen, die aus dem Wurzelholz des Hinokibaumes durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen worden waren, stellten nach Schimmel & Co.[4]) hellgelbe Flüssigkeiten von ausgesprochenem Campherölgeruch dar. Die Konstanten bewegten sich innerhalb folgender Grenzen: d_{15° 0,8980 bis 0,9090, α_D + 38° 54′ bis + 43° 37′, n_{D20° 1,47642 bis 1,47926, S. Z. bis 1,9, E. Z. 9,3 bis 18,7. Zur Lösung waren 0,3 bis 4,1 Volumen 90 %igen Alkohols erforderlich, von 80 %igem Alkohol genügten noch nicht 10 Volumen.

Bei der Acetylierung in Xylollösung (1 + 4) wurden Alkoholgehalte von 23,4 bis 36,6 %, berechnet auf $C_{10}H_{18}O$, festgestellt.

Die an einem Muster vorgenommene Bestimmung des Siedeverhaltens (Ladenburgkolben, 754 mm Luftdruck) ließ erkennen,

[1]) Anm. während der Korrektur. Über die Zusammensetzung des Blätteröls s. So Uchida, Journ. Soc. chem. Ind. Japan Suppl. **31** (1928), 159 B; Chem. Zentralbl. **1928**, II. 1577. — Derselbe hat auch das Öl der Blätter von *Chamaecyparis pisifera* Endl. untersucht. Journ. Soc. chem. Ind. Japan Suppl. **31** (1928), 159 B; Chem. Zentralbl. **1928**, II. 1577.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1889**, 44.

[3]) Journ. Americ. chem. Soc. **38** (1916), 699.

[4]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 51.

daß im Holzöl sehr viel mehr hochsiedende Bestandteile zugegen sind als im Blätteröl: 160 bis 170° 30 %, 170 bis 180° 22 %, 180 bis 200° 12 %, 200 bis 250° 14 %, 250 bis 285° 12 %, Rückstand 10 %.

154. Öl von Chamaecyparis Lawsoniana.

Die aus Kalifornien stammende, in ihrer Heimat „Port Orford" oder „White Cedar" genannte *Chamaecyparis Lawsoniana* Parl. (*Cupressus Lawsoniana* A. Murr.) ist auch in Deutschland eingebürgert und wird häufig in Parkanlagen angepflanzt.

ÖL DER BLÄTTER. Es ist von Schimmel & Co.[1]) destilliert worden. Das Destillationsmaterial war aus Holstein gekommen und gab ca. 1 % citronengelbes Öl mit einem an Sadebaum- und Cypressenöl erinnernden Geruch. Die sonstigen Eigenschaften waren: $d_{15°}$ 0,9308, $\alpha_D + 23° 48'$, $n_{D20°}$ 1,48844, S. Z. 3,7, E. Z. 61,6, E. Z. nach Actlg. 78,8, löslich im halben Vol. 90 %igen Alkohols, mit 1 bis 3 Vol. vorübergehend trübe. Mit Bisulfit ließen sich geringe Mengen eines Aldehyds binden, der, dem Geruch nach zu urteilen, vielleicht Laurinaldehyd ist.

ÖL DES HOLZES. Das Öl des Holzes wird in den Sägemühlen als Nebenprodukt aus den Sägespänen durch Destillation in großen Mengen gewonnen. Die Ausbeute beträgt gewöhnlich etwa 1,6 %, Schorger erhielt aus ausgesuchten harzreichen Stücken sogar 10 %. Eine Sägemühle in Mashfield, Oregon, soll täglich 3000 lbs. (?) Öl produzieren, für das sich in den Vereinigten Staaten keine Verwendung findet, und das angeblich nach Deutschland ausgeführt wird[2]). Es besitzt einen kräftigen, angenehmen Geruch, und seine Dämpfe reizen die Nieren der bei der Destillation beschäftigten Arbeiter. A. W. Schorger[3]), der das Öl zuerst untersucht hat, schüttelte es mit Sodalösung aus und destillierte es mit Wasserdampf über Soda, wobei 16,4 Volumprozent des Öls zurückblieben. Eine Reizwirkung auf die Nieren übte das auf diese Weise erhaltene Öl nicht mehr aus.

Das rektifizierte Öl zeigte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8905, $\alpha_{D25°} + 39,6°$, $n_{D15°}$ 1,4758, S. Z. 0,3, E. Z. 32,8, E. Z. nach Actlg.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 134.
[2]) Rowland, Chem.-Ztg. **49** (1925), 1006.
[3]) Journ. ind. eng. Chemistry **6** (1914), 631.

71,57. 60,5 % siedeten von 155 bis 157°, 3 % von 157 bis 170°, 4 % von 170 bis 180°, 20,5 % von 100 bis 130° (15 mm), 7 % von 130 bis 160° (15 mm) und 1 % von 160 bis 190° (15 mm). Von Bestandteilen wurden nachgewiesen: 60 bis 61 % d-α-Pinen ($[\alpha]_D$ + 51,52°, die höchste bis jetzt an Pinen beobachtete Drehung). Es wurde zu d-Pinonsäure vom Smp. 68 bis 69° oxydiert; $[\alpha]_D$ + 92,69°; Pinonsäuresemicarbazon, Smp. 203 bis 205°. Ferner enthielt das Öl 6 bis 7 % Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124°), 11 % freies l-Borneol (Konstanten; Oxydation zu Campher), 6 bis 7 % Cadinen (Dihydrochlorid, Smp. 117 bis 118°), freie Ameisen- und Essigsäure (Silbersalze) und gebundene Ameisen- und Caprinsäure (Silbersalz). Das Borneol ist in dem Öl vermutlich auch verestert mit Ameisen-, Essig- und Caprinsäure anwesend.

Eine weitere Untersuchung ist von F. H. Thurber und L. J. Roll[1]) ausgeführt worden. Das Öl hatte eine hellbraune Farbe, einen an Pinen und Borneol erinnernden Geruch und die Konstanten: $d_{20°}$ 0,8913, $[\alpha]_{D20°}$ + 46,68, $n_{D20°}$ 1,4760, S. Z. 0,19, E. Z. 19,3, E. Z. nach Actlg. 83,3. An ihm wurde folgende Zusammensetzung ermittelt: 46 % d-α-Pinen, 3 % d-Limonen, 26 % d-Borneol, 21 % d-Cadinen und 4 % l-Cadinol.

155. Öl von Chamaecyparis nootkatensis.

Aus den lufttrockenen Blättern von *Chamaecyparis nootkatensis* Lamb. (*Chamaecyparis nutkaënsis* Spach., Nutka-Lebensbaumcypresse, Alaskaceder) gewannen R. H. Clark und C. C. Lucas[2]) durch Wasserdampfdestillation 0,7 bis 2,0 % eines rechtsdrehenden Öls mit den Konstanten: Siedetemperatur 155 bis 280°, $d_{20°}$ 0,855 bis 0,8880, $n_{D20°}$ 1,472 bis 1,474, löslich in 3 Vol. 90 %igen und in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, V. Z. 10 bis 30. In dem Öl waren Limonen, α-Pinen, p-Cymol und wahrscheinlich β-Pinen und Sabinen zugegen[3]).

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry 19 (1927), 739.

[2]) Trans. Royal Soc. of Canada III. 20 (1926), 423; Journ. Soc. chem. Ind. 46 (1927), B. 506; Chem. Zentralbl. 1927, II. 2069.

[3]) Nähere Angaben über die Art des Nachweises werden in dem Referat nicht gegeben.

156. Wacholderbeeröl.

Oleum Juniperi. — Essence de Genièvre. — Oil of Juniper.

Herkunft und Gewinnung. *Juniperus communis* L., der gemeine Wacholder, ist durch ganz Europa verbreitet, besonders im nördlichen Teil, wo er Heiden und Kieferwälder bevorzugt, außerdem in den mittel- und süddeutschen Gebirgen, in den Alpen, den Appenninen und Pyrenäen bis 1500 m hoch und darüber; er findet sich ferner in größeren Beständen in Ungarn zwischen Donau und Theiß, besonders im Waagtal, den kleinen Karpaten, der hohen Tatra, den Waldkarpaten, auch in den Ostkarpaten (Siebenbürgen) sowie in Bosnien. Die sogenannten Wacholderbeeren sind die Beerenzapfen, die im zweiten Jahre, im reifen Zustande gesammelt werden. Reife, blaue Früchte enthalten mehr Öl als grüne, unreife.

Die Destillation des Wacholderbeeröls geht meist Hand in Hand mit der Darstellung des Wacholderbeersafts. Nachdem die zerquetschten Beeren mit Dampf destilliert worden sind, wird die in der Blase zurückbleibende Masse mit heißem Wasser ausgelaugt. Die wäßrige Flüssigkeit wird dann im Vakuum zur Extraktdicke eingedampft und kommt als Wacholderbeersaft, *Succus*[1]) oder *Roob Juniperi*, in den Handel. Die Ausbeute an Öl und an Saft ist in den verschiedenen Jahren sehr ungleich. Ebenso ist die Beschaffenheit des Saftes sehr verschieden. Dieser ist in einzelnen Jahren so reich an Zucker, daß er zu einer ziemlich festen Masse erstarrt.

Im Durchschnitt liefern italienische[2]) Beeren 1 bis 1,5, französische und bosnische 2, bayrische 1 bis 1,2 und ungarische 0,8 bis 1 % Öl. Einen geringeren Ölgehalt, 0,6 bis 1 %, haben ostpreußische, polnische, thüringische und fränkische Wacholder-

[1]) Der so gewonnene Wacholderbeersaft entspricht aber nicht dem *Succus Juniperi* des deutschen Arzneibuches, da die Bereitungsweise dieses eine derartige ist, daß ein, wenn auch nur geringer Teil des Öls in dem Extrakt verbleibt.

[2]) Vor dem Weltkrieg wurden aus Italien jährlich 10000 bis 30000 Zentner Wacholderbeeren ausgeführt. Als 1916 die Ausfuhr aufhörte, fing man auch in Italien an das Öl zu destillieren. Jährlich wurden einige 1000 Zentner Beeren auf Öl verarbeitet; der zurückbleibende zuckerhaltige Saft diente zur Herstellung von Alkohol. Palazzo u. Alinari, Ann. del R. Istituto sup. forest. naz. 6 (1921), 1; Bericht von Schimmel & Co. 1925, 89.

beeren. Die Destillation schwedischer Beeren gab nur 0,2 bis 0,5 % Ausbeute; russische Beeren geben noch weniger.

Nicht unbeträchtliche Mengen Wacholderbeeröl kommen aus dem früheren ungarischen Komitat Trentschin (Trencsin) in den Handel. Dieses ungarische Öl ist erfahrungsmäßig von geringerer Qualität und nicht von normaler Beschaffenheit. Es wird als Nebenprodukt bei der Destillation des Wacholderbranntweins (Borowiczka) erhalten. Die Jahresproduktion an Wacholderöl in Ungarn schätzte A. Ströcker[1]) im Jahre 1905 auf etwa 30000 kg, was entschieden zu hoch sein dürfte.

Das Wacholderbeeröl wird hauptsächlich zur Darstellung von Wacholderbranntweinen (Steinhäger, *Gin, Genièvre*) und Likören gebraucht, findet aber auch noch in beschränkter Weise arzneiliche Verwendung, besonders in der Veterinärpraxis.

Eigenschaften. Wacholderbeeröl ist dünnflüssig, farblos oder blaßgrünlich. Altes Öl ist dickflüssiger, reagiert sauer und riecht mehr oder weniger ranzig. Frisches Öl besitzt einen an Terpentinöl erinnernden, eigenartigen Geruch und einen balsamischen, brennenden, etwas bitterlichen Geschmack. In seinen physikalischen Konstanten zeigt das Öl je nach seiner Herkunft und Gewinnungsweise beträchtliche Schwankungen. Wie Schimmel & Co. an eigenen Destillaten ermittelten, liegt das spezifische Gewicht zwischen 0,867 und 0,882. Das Öl ist in der Regel linksdrehend bis 13°, selten inaktiv, hin und wieder aber auch schwach rechtsdrehend; n_{D20° 1,472 bis 1,484; S. Z. bis 3,0; E. Z. 1,0 bis 12; E. Z. nach Actlg. 19 bis 31. In Alkohol, besonders in schwächerem, ist Wacholderöl verhältnismäßig wenig löslich. Zur Lösung von 1 T. Öl sind 5 bis 10 T. von 90 %igem Alkohol erforderlich, bei manchen Ölen ist aber eine klare Lösung mit 90 %igem Alkohol überhaupt nicht zu erzielen; frisch destillierte Öle sind meist klar löslich, ältere gewöhnlich nicht ohne Trübung.

Bei der Destillation selbsthergestellter Öle gingen im Ladenburgkolben über von 160 bis 165° 4 bis 5 %, von 165 bis 170° 12 bis 26 %, von 170 bis 175° 11 bis 16 %, von 175 bis 180° 7 bis 12 %, von 180 bis 190° 7 bis 10 %, von 190 bis 200° 4 bis 6 %, über 200° 38 bis 44 %.

[1]) Pharm. Post 38 (1905), 236.

Tiroler Öle. 41 aus Tirol stammende Öle hatten folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8613 bis 0,8748, α_D — 2° 28′ bis — 16° 48′, $n_{D20°}$ 1,47564 bis 1,48170, S. Z. bis 1,1, E. Z. 3,6 bis 12,1.

Thüringer Öle, von denen 23 untersucht wurden, waren meist von schwachem Geruch und wenig ausgeprägtem Wacholdercharakter. $d_{15°}$ 0,8559 bis 0,8713, meist über 0,862; α_D — 0° 33′ bis — 5° 7′, einmal rechtsdrehend + 0° 25′; $n_{D20°}$ 1,47210 bis 1,48064; S. Z. bis 0,9; E. Z. 2,8 bis 7,5. Bei der Destillation eines Thüringer Öls gingen über (Ladenburgkolben) von 160 bis 165° 16 % (!), von 165 bis 170° 24 %, von 170 bis 175° 14 %, von 175 bis 180° 3 %, von 180 bis 190° 6 %, von 190 bis 200° 4 %, über 200° 28 %.

Ungarische Öle. Das erwähnte ungarische Öl hat das spezifische Gewicht 0,860 bis 0,880, das optische Drehungsvermögen bis — 18° 45′ [1]). In seiner Löslichkeit in Alkohol verhält es sich dem deutschen gleich.

Palazzo untersuchte eine große Anzahl italienischer Wacholderbeeröle und fand, daß die Dichte der von völlig reifen Beeren stammenden Öle sich zwischen $d_{15°}$ 0,8588 bis 0,876, im allgemeinen aber zwischen 0,858 und 0,862 bewegte. Zwei solcher Öle hatten die Konstanten: $d_{15°}$ 0,8582 und 0,8584, $\alpha_{D20°}$ — 10,20° und — 9,55°, $n_{D20°}$ 1,4765 und 1,4760. In normal destillierten Ölen fanden Palazzo und Alinari [2]) mitunter eine schwache Drehung nach rechts (α_D + 2° bis + 3°), in der Regel aber eine Drehung nach links (bis zu — 18° und — 20°).

Sogenanntes extrastarkes Wacholderöl, welches durch fraktionierte Destillation oder durch Ausschütteln des Öls mit Alkohol von verschiedener Stärke hergestellt wird, verliert seine ursprünglich größere Löslichkeit beim Stehen innerhalb kurzer Zeit.

Zusammensetzung. Die zwischen 156 und 159° siedende Fraktion des Wacholderbeeröls enthält α-Pinen [3]) (Nitrosochlorid, Smp. 109 bis 110°; Nitrolbenzylamin, Smp. 123 bis 124°) [4]),

[1]) Bei einzelnen Ölen wurde mehrfach eine noch höhere Drehung, bis — 21° 20′, beobachtet. Nach Angabe des Lieferanten sollten diese Öle von bosnischen Beeren stammen. Eine daraufhin ausgeführte Destillation von bosnischen Beeren ergab ein schwach linksdrehendes (α_D — 0° 35′) Öl, weshalb der Verdacht einer Verfälschung der oben erwähnten Öle nicht entkräftigt worden ist.

[2]) Ann. del R. Istituto sup. forest. naz. 6 (1921), 1.

[3]) Wallach, Liebigs Annalen 227 (1885), 288.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 128.

aber kein β-Pinen[1]). In der Fraktion vom Sdp. 161° ($d_{15°}$ 0,8697; α_D + 2°32′) ist Camphen[2]) nachgewiesen worden.

Das durch Hydratisieren nach Bertram u. Walbaum dargestellte Isoborneol schmolz trotz mehrfachen Umkristallisierens aus Petroläther bei 205 bis 206°; $[\alpha]_D$ — 6°28′ in einer 17,8 %igen alkoholischen Lösung. Bei der näheren Untersuchung zeigte es sich dann, daß hier ein Gemisch gleicher Teile von Borneol und Isoborneol vorlag. Zur Bestimmung des vorhandenen Isoborneols wurde es in den Methyläther übergeführt und die Methylzahl bestimmt. Das Borneol wurde durch die Tschugaeffsche Salpetersäureprobe[3]), sowie durch die von A. Hesse[4]) modifizierte Methylätherreaktion von Bertram und Walbaum nachgewiesen.

Eine ebenfalls im Laboratorium von Schimmel & Co.[5]) vorgenommene Untersuchung hat ergeben, daß ein großer Teil der sauerstoffhaltigen Verbindungen aus Terpinenol besteht.

Um die sauerstoffhaltigen Teile zu gewinnen, wurde das Öl wiederholt mit 70 %igem Alkohol ausgeschüttelt und der in dem alkoholischen Auszug befindliche Bestandteil nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels als ein Öl von angenehmem Wacholdergeruch und folgenden Konstanten erhalten: $d_{15°}$ 0,9300, α_D — 3°44′, E. Z. 21,8, E. Z. nach Actlg. 136, entsprechend 41,65 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$; Alkoholgehalt, bestimmt in dem mit Xylol verdünnten Öle, 56,2 % $C_{10}H_{18}O$. Beim Fraktionieren bei 8 mm Druck gingen 70 % zwischen 86 und 110° über, während 30 % von 110 bis 155° destillierten. Aus der Hauptfraktion ließ sich durch wiederholtes Fraktionieren ein Teil abscheiden, der im wesentlichen aus Terpinenol-4 bestand und folgende Eigenschaften aufwies: Sdp. 93 bis 95° (8 mm), 215 bis 220° (750 mm), $d_{15°}$ 0,9400, α_D + 13°6′. Bei der Oxydation dieser Fraktion mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung unter Kühlung entstand das von Wallach[6]) aus Terpinenol-4 erhaltene Glycerin, 1,2,4-Trioxyterpan vom Smp. 114 bis 116°. Die Identifizierung dieses Glycerins wurde noch durch Überführung in Carvenon (Semicarbazon, Smp. 202°) vervollständigt (vgl. Bd. I, S. 463).

Außer Terpinenol, aber in weit geringerer Menge als dieses, findet sich im Wacholderbeeröl noch ein anderer Alkohol von folgenden Eigenschaften: Sdp. 105 bis 110° (8 mm), 218 bis 226° (gewöhnlicher Druck), $d_{15°}$ 0,9476, α_D — 4°30′, $n_{D22°}$ 1,48248. Er verbindet sich leicht mit Phthalsäureanhydrid[7]) und wurde in Form

---

[1]) Vgl. H. Haensel, Chem. Zentralbl. **1908**, II. 1437.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 128.

[3]) Chem.-Ztg. **26** (1902), 1224.

[4]) Berl. Berichte **39** (1906), 1141.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 120.

[6]) Liebigs Annalen **362** (1908), 278.

[7]) Wie H. Haensel gezeigt hat, sind in den höher siedenden Fraktionen geringe Mengen eines primären Alkohols $C_{10}H_{18}O$ mit Phthalsäureanhydrid nachweisbar (Chem. Zentralbl. **1908**, II. 1437).

des sauren Phthalesters aus den zwischen 95 und 130° siedenden Fraktionen isoliert. Sein Geruch erinnert an Geraniol und Borneol, und es ist wahrscheinlich, daß kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge verschiedener Alkohole vorliegt. Schließlich enthält das Wacholderbeeröl noch Körper von besonders charakteristischem Geruch, die in kleiner Menge hauptsächlich in der zwischen 72 und 88° (8 mm) siedenden Fraktion anzutreffen sind.

Ein schon länger bekannter Bestandteil ist Cadinen[1]), das in der Fraktion vom Sdp. 260 bis 275° nachgewiesen worden ist (Dichlorhydrat, Smp. 118°).

In dem Nachlauf eines Wacholderbeeröls, das längere Zeit an einem kühlen Orte gestanden hatte, wurde eine Abscheidung beobachtet; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurden feine, nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 165 bis 166° erhalten[2]). Derartige Kristallgebilde sind schon früher beobachtet und in der älteren Literatur[3]) mehrfach als Wacholdercampher, Wacholderbeer-Stearopten und Wacholderbeerenhydrat beschrieben worden[4]).

Im italienischen Öl konnten Palazzo und Alinari[5]) weder Pinen noch Camphen nachweisen. Dahingegen fanden sie darin einen augenscheinlich olefinischen Kohlenwasserstoff von sehr geringer Dichte. Sie gewannen unter anderm aus völlig reifen, aus der Gegend von San Sepolcro (Toskana) stammenden Wacholderbeeren durch Wasserdampfdestillation 1,15 % eines ätherischen Öls mit den Konstanten: d_{15° 0,8632, $\alpha_{D 20^\circ}$ — 1,08°, $n_{D 20^\circ}$ 1,4769. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum wurden etwa 65 % einer bei 72 bis 87° (38 mm) siedenden terpenhaltigen Fraktion (d_{15° 0,8457, $\alpha_{D 20^\circ}$ + 7,32°, $n_{D 20^\circ}$ 1,4675) gewonnen. Hieraus isolierten Palazzo und Alinari etwa 10 % einer weiteren Fraktion mit den Konstanten: Sdp. 60 bis 65° (13 mm), d_{15° 0,8378, $\alpha_{D 10^\circ}$ + 18,94°, $n_{D 20^\circ}$ 1,4694. Diese Ergebnisse, insbesondere das Siedeverhalten und die niedrige Dichte, deuteten darauf hin, daß die terpenhaltige Fraktion einen bisher noch nicht im Wacholderbeeröl gefundenen Kohlenwasserstoff, dessen Dichte niedriger als die des Pinens und Camphens sein muß, enthielt.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1890, 43.

[2]) Ebenda Oktober 1895, 46.

[3]) Von früheren Arbeiten über das Wacholderbeeröl seien hier erwähnt die von Blanchet, Liebigs Annalen 7 (1833), 167; Dumas, Liebigs Annalen 15 (1835), 159; Soubeiran u. Capitaine, Liebigs Annalen 34 (1840), 324.

[4]) Blanchet, *loc. cit.*; die von Zaubzer (Repert. f. d. Pharm. 22 [1825], 415) beobachtete kristallinische Abscheidung war nach Buchner (ebenda 425) verschieden vom Terpentincampher oder Terpinhydrat.

[5]) Un nuovo costituente delle essenze di ginepro. Atti del I. Congresso nazionale di Chim. pura ed applic. 1923, S. 309; Bericht von Schimmel & Co. 1925, 90.

Wacholderbeeröle, deren Eigenschaften von denen der üblichen Handelsöle mehr oder weniger abweichen, sind folgende:

Cyprisches Wacholderbeeröl. Das von Schimmel & Co.[1]) untersuchte Öl zeigte eine kaum merkliche blaßgelbe Farbe und erinnerte im Geruch weniger an Wacholderbeeröl, als vielmehr an Latschenkieferöl. Seine Konstanten waren: $d_{15°}$ 0,8688, $\alpha_D + 3°41'$, $n_{D20°}$ 1,47210, S. Z. 0,6, E. Z. 10,2, lösl. in 8 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols mit geringer Trübung.

Spanisches Wacholderbeeröl. Ein von D. B. Dorronsoro[2]) beschriebenes Öl mit den folgenden Konstanten unterschied sich erheblich von dem anderer Länder: $d_{15°}$ 0,9093, $\alpha_D - 0°40'$, n_D 1,4868, S. Z. 4,0, E. Z. 19,82. Löslich in 0,5 Vol. und klar mischbar mit 4,5 und mehr Vol. 90 %igen Alkohols, löslich in 15 Vol. 80 %igen Alkohols.

Indisches Wacholderbeeröl. Ein aus indischen Wacholderbeeren (*Juniperus communis* L.) in einer Ausbeute von 0,2 % gewonnenes ätherisches Öl hatte folgende Eigenschaften: $d_{30°}$ 0,8788, $n_{D30°}$ 1,478, S. Z. 5,9, V. Z. 21,2, V. Z. nach Actlg. 49,1. Die Drehung des Öls konnte wegen der dunklen Färbung nicht ermittelt werden. Das Öl enthielt 50 % d-Sabinen, ferner Terpineol, l-Cadinen in Spuren und wahrscheinlich Sesquiterpenalkohole. Da der Wacholder in Indien an schwer zugänglichen Stellen wächst, dürften kaum größere Mengen des Öls auf den Markt kommen[3]).

Russisches Wacholderbeeröl. Es handelt sich hierbei um Öle, bei denen außer den Beeren auch die Nadeln bei der Destillation mit verwendet wurden.

Ein Wacholderöl aus Wjatka, das aus den Zweigspitzen mit Beeren destilliert worden ist, hatte: $d_{18°}$ 0,905, $\alpha_D - 22°1'$, S. Z. 1,43, E. Z. 67,78[4]).

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 115.

[2]) Memorias de la Real Academia de Ciencias exactas, fisicas y naturales de Madrid **29**, 1919; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1921**, 81.

[3]) Indian Forest Records **12** (1924); nach Chemist and Druggist **102** (1925), 457.

[4]) Maisit, Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 238. — Aus den Konstanten geht hervor, daß das Öl stark mit sibirischem Fichtennadelöl verfälscht war.

Drei russische Öle, die Schimmel & Co. als Wacholderbeeröle zugegangen waren und die einen ungenügenden Geruch besaßen, enthielten wahrscheinlich Nadeldestillat: $d_{15°}$ 0,8673 bis 0,8743; α_D + 4°7′ bis + 8°14′; $n_{D20°}$ 1,47003 bis 1,47141; S. Z. 0 bis 0,4; E. Z. 8,4 bis 22,4. Bei der Destillation im Ladenburgkolben gingen von 160 bis 165° 50 % über.

Norwegisches Öl. Sechs norwegische (sogenannte) Wacholderbeeröle[1]), die A. Jermstad[2]) untersuchte, verhielten sich wie folgt: $d_{15°}$ 0,8684 bis 0,8960, $\alpha_{D20°}$ + 33,3° bis + 41,0°, $n_{D20°}$ 1,4729 bis 1,4772, S. Z. 0,33 bis 0,88, E. Z. 2,5 bis 10,55, V. Z. nach Actlg. 20,43 bis 47,0, löslich in 0,3 bis 10 Vol. 90 %igen Alkohols. Die Öle enthielten, ebenso wie gewöhnliches Wacholderbeeröl, u. a. Terpinenol-(4) (Oxydation zu 1,2,4-Trioxyterpan, Smp. 128 bis 129°).

Verfälschung. Über zwei verfälschte Wacholderbeeröle berichten Schimmel & Co.[3]) wie folgt:

Ein uns aus Norwegen zur Prüfung vorgelegtes Wacholderbeeröl wies zwar normale Konstanten auf ($d_{15°}$ 0,8717; α_D — 11°12′; $n_{D20°}$ 1,47289; S. Z. 0,4; E. Z. 8,4; trübe löslich in etwa 6 Volumen 90 %igen Alkohols), hatte aber einen völlig abweichenden Geruch und gab sich durch sein Siedeverhalten als stark verfälscht zu erkennen. Während nämlich bei reinem Wacholderbeeröl von 160 bis 165° annähernd 4 bis 5 % übergehen, betrug diese Fraktion bei dem Muster 42 %, also beinahe die Hälfte des Öls. Dieser Anteil bestand offenbar aus Terpentinöl. Das schien nun aber nicht die einzige Verfälschung zu sein, vielmehr ließ der eigentümliche, muskatartige Geruch des Öls noch auf einen weiteren Zusatz schließen.

Ein in ebenso grober Weise verfälschtes Muster verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,8682, α_D — 2°3′, $n_{D20°}$ 1,47338, S. Z. 0, E. Z. 6,5, selbst in 95 %igem Alkohol nicht vollständig löslich. Auch hier waren die Konstanten normal bis auf die gänzlich ungenügende Löslichkeit, durch die sich das Öl direkt verdächtig machte. Wie berechtigt ein solcher Verdacht war, bewies die weitere Untersuchung. Es ergab sich dabei, daß das Öl mit Mineralöl verfälscht war. Es blieb bei der Wasserdampfdestillation im Rückstand und wurde an seinen Eigenschaften als Mineralöl erkannt. Seine Menge betrug wenigstens 50 %.

[1]) Die Norwegische Pharmakopöe versteht unter Wacholderbeeröl das durch Destillation aus den Beeren und jungen Trieben des Wacholders gewonnene ätherische Öl. Es ist klar, daß ein solches Öl andere Eigenschaften hat als die gewöhnlichen, nur aus den Beeren gewonnenen Wacholderbeeröle.

[2]) Norges Apotekerforenings Tidsskrift 1928, Nr. 5 u. 6.

[3]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. 1928, 104.

157. Wacholdernadelöl.

In den Gebirgen Norwegens verschaffen sich die Bauern einen Nebenerwerb durch Herstellung von Wacholdernadelöl *(„Ener Olie")*. Die Destillation der jungen Triebe des Wacholderstrauches wird auf primitive Weise mit zwei durch zwei Röhren verbundenen Tonnen betrieben, wovon die eine, mit durchlöchertem Boden mit Wacholder dicht gefüllt auf einen Kessel kochendes Wasser gesetzt wird, die andere mit kaltem Wasser gefüllt ist[1]).

R. E. Hanson und E. N. Babcock[2]) destillierten Anfang Mai die von Beeren befreiten Blätter und Zweige von *Juniperus communis* L. und erhielten ein hellgelbes Öl in einer Ausbeute von 0,15 bis 0,18 % (d_{20° 0,8531), das einen charakteristischen Wacholdergeruch hatte.

158. Wacholderholzöl.

Das sogenannte Wacholderholzöl, das nur noch in der Veterinärpraxis und zu Hausmitteln für äußerlichen Gebrauch Verwendung findet, ist meistens ein über Wacholderholz oder -zweige destilliertes Terpentinöl oder ein mit diesem mehr oder weniger verschnittenes Wacholderbeeröl. Dem entsprechen auch die Eigenschaften des im Handel befindlichen „Wacholderholzöles".

Ein Muster eines als echtes Wacholderholzöl bezeichneten Öls hatte dieselben Eigenschaften wie Wacholderbeeröl: d_{15° 0,8692, $\alpha_D - 21^\circ 2'$, n_{D20° 1,47111, S. Z. 0,9, E. Z. 6,7; löslich in 7 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols mit geringer Trübung.

159. Wacholderrindenöl.

Aus der getrockneten, in Finnland gesammelten Rinde des Wacholders, *Juniperus communis,* gewann G. Mattsson[3]) durch Wasserdampfdestillation 0,25 bis 0,50 % eines Öls mit folgenden Konstanten: $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,9101 bis 0,9108, $\alpha_D + 2{,}05^\circ$, n_{D20° 1,48973 bis

[1]) Seifensieder-Ztg. 42 (1915), 785.

[2]) Journ. Americ. chem. Soc. 28 (1906), 1201.

[3]) Bidrag till kännedom af Finlands natur och folk. Utgifna af Finska Vetenskaps-Societeten. H. 72. Nr. 1. Helsingfors 1913; Bericht von Schimmel & Co. 1924, 89.

1,49086, S. Z. 1,4, E. Z. 2,66. Aus der Untersuchung ging hervor, daß in dem Öl l-α-Pinen ($[\alpha]_{D20°}$ − 31,27°; Hydrochlorid, Smp. 125°), Sylvestren (Caren) (Dichlorhydrat, Smp. 72°), vielleicht Camphen, ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ („Junipen", Sdp. 256,5 bis 257° [767 mm]; $d_{20°}^{20°}$ 0,9401; $[\alpha]_{D20°}$ + 41,05°; $n_{D20°}$ 1,50289; Hydrochlorid, Smp. 58,5°) und ein fester Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{24}O$ („Juniperol", Smp. 106,8 bis 107,2° [korr.]; $d_{20°}^{20°}$ 1,0460; $[\alpha]_{D20°}$ + 17,81° [in Alkohol] bis 18,39° [in Chloroform]; n_D 1,519) enthalten waren. Das Juniperol schied sich aus den blauen bis grünlichblauen, zwischen 130 und 155° (14 mm) siedenden Fraktionen nach zweistündigem Stehen in weißen Kristallen ab. Bei 3- bis 4-stündigem Erhitzen bis 100° mit 60 %iger Schwefelsäure spaltete der Alkohol Wasser ab und bildete einen neuen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ („Juniperen", Sdp. 251 bis 253° [760 mm]; $d_{20°}^{20°}$ 0,9331; $[\alpha]_{D20°}$ − 29,87°; $n_{D20°}$ 1,50233). Das Juniperen absorbierte lebhaft Brom, ohne aber damit ein faßbares Produkt zu geben. Da Juniperen die Molekularrefraktion 65,47 hatte, und da sich für $C_{15}H_{22}$ mit zwei Doppelbindungen die Molekularrefraktion 64,05, für $C_{15}H_{22}$ mit drei Doppelbindungen die Molekularrefraktion 65,76 berechnet, nahm der Autor an, daß Juniperen einem bicyclischen Dehydrosesquiterpen mit drei Doppelbindungen entspricht.

Hierzu bemerkt S. V. Hintikka[1]), daß diese Annahme Mattssons auf einer fehlerhaften Rechnungsweise beruht und hinfällig ist. Denn unter Benutzung der von Mattsson erhaltenen Werte, $d_{4°}^{20°}$ 0,9314 und n_D 1,50233, kommt man zu der Molekularrefraktion 64,11 und nicht 65,47. Auch auf Grund einer eigenen Untersuchung des Juniperens erhielt Hintikka die niedrigere Molekularrefraktion 64,19.

160. Öl von Juniperus oxycedrus.

ÖL DER FRÜCHTE. Ein mehr terpentinartig und nur schwach nach Wacholder riechendes Öl enthalten die rotbraunen Früchte des in den Mittelmeerländern verbreiteten *Juniperus oxycedrus* L.

[1]) Berichtigung zu der Abhandlung von G. Mattsson, Die Bestandteile des Wacholderrindenöls. Annales Acad. scientiar. Fennicae. Ser. A. Bd. XX. Nr. 4. Helsingfors 1923; Bericht von Schimmel & Co. 1924, 90.

Die Beeren geben bei der Destillation eine Ausbeute von 1,3[1]) bis 1,5[2]) %. Das Öl hat das spez. Gewicht 0,839[3]) bis 0,854[2]); α_D — 4° 40′[2]) bis — 8° 30′[1]); es ist nicht klar löslich in 10 Teilen 95 %igen Alkohols. Ein Öl, das durch Wasserdampfdestillation von Beeren, die aus Istrien stammten, gewonnen war, enthielt nach F. C. Palazzo und E. Alinari[3]) wahrscheinlich Pinen und einen olefinischen Kohlenwasserstoff vom Typus des Myrcens ($d_{15°}$ 0,8025).

ÖL DER NADELN UND ZWEIGSPITZEN. A. P. Kondratski[4]) gewann aus den Blättern bei der Wasserdampfdestillation 0,01 % und bei einfacher Wasserdestillation 0,3 % Öl.

Aus Nadeln und Zweigen (aus der Krim) erhielten B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[5]) durch Wasserdampfdestillation 0,01 % eines Öls mit den Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,9720, α_D + 16,32°, $n_{D20°}$ 1,4956, löslich in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 2,0, E. Z. 50,68. Das Öl ähnelt im Geruch den feineren Fichtennadelölen[6]).

ÖL DES HOLZES. Zur Destillation benutzte R. Huerre[7]) dieselben Teile des Strauches, die gewöhnlich zur Bereitung des Kadeöls[8]) dienen, nämlich die geschälten, noch den Bast enthaltenden Zweigenden. Nachdem das Holz genügend zerkleinert war, wurde es entweder in der Blase in Wasser liegend über Feuer (unter Zurückgabe des abdestillierten Wassers) oder ohne Wasser mit hindurchgeleitetem Wasserdampf destilliert. Der Ölgehalt betrug 3,0, 2,67 und 1,8 %.

Alle drei Zahlen gelten für das gleiche Holz, aber die ersten zwei Ausbeuten beziehen sich auf Wasserdestillation, die letzte auf Dampfdestillation[9]). Selbstverständlich müssen eigentlich beide Destillationsarten gleiche Ölausbeuten liefern. Die Unterschiede lassen sich jedoch aus einer Bemerkung

[1]) Haensel, Apotheker-Ztg. **13** (1898), 510.

[2]) Beobachtung in der Fabrik von Schimmel & Co.

[3]) Atti del I. Congresso nazionale di Chim. pura ed applic. **1923**, S. 314; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 42.

[4]) Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut, Moskau **1924**, Heft 10, S. 96.

[5]) Riechstoffindustrie **1926**, 216.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1889**, 54.

[7]) Journ. de Pharm. et Chim. VII. **12** (1915), 273.

[8]) Über Kadeöl siehe Huerre, ebenda **19** (1919), 33, 65.

[9]) Bericht von Schimmel & Co. **1916**, 34.

Huerres erklären. Bei den Wasserdestillationen wurde nämlich die erhaltene Ölmenge nach jeder erneuten Rückgabe des Destillatwassers in die Blase gewogen und einmal vor Schluß der Destillation das Holz in der Blase im Wasser 8 Tage liegen gelassen, wonach auf einmal die dreifache Ölmenge erschien, die unmittelbar zuvor erhalten wurde. Das ist das sichere Kennzeichen einer Diffusionsdestillation, wie sie v. Rechenberg[1]) benannt und erklärt hat. Nur das freiliegende flüchtige Öl kann nämlich verdampfen und vom Wasserdampf mitgenommen werden, während das in den Zellen eingeschlossene erst auf dem Wege der Diffusion durch die Zellwände treten muß. Das aber erfordert Zeit, umsomehr, wenn das Destillationsmaterial grobstückig ist. Dann wird die Destillation in der Ölausbeute unvollständig und ungleichmäßig. Die „convenable division" des Holzes ist hiernach nicht passend, sondern unzureichend gewesen. Aus diesem Grunde hat auch die von dem Verfasser untersuchte Frage, ob Herbstholz oder Frühjahrsholz mehr Öl enthält, keine unzweideutige Antwort gegeben. Dagegen wurde von ihm zweifellos festgestellt, daß der Gehalt an flüchtigem Öl mit dem Lagern des Holzes stark zurückgeht, denn Wacholderholz, das ein Jahr in einem Sacke gelegen hatte, enthielt nur noch 0,275 % flüchtiges Öl.

Schließlich hat Huerre noch untersucht, ob bei der Rektifikation des Öls hierfür Wasserdestillation oder Überhitzungsdestillation unter Atmosphärendruck oder Überhitzungsdestillation unter Minderdruck vorzuziehen ist. Er fand, daß nach der letztgenannten Destillationsart das Verhältnis von Öl zu Wasser im Destillat am günstigsten ist. Sein Befund ist richtig, denn er beruht auf einer wissenschaftlich bekannten Tatsache. Augenscheinlich sind Huerre die Arbeiten v. Rechenbergs[2]) unbekannt geblieben, der die Vorgänge bei der Überhitzungsdestillation unter Atmosphärendruck und unter Minderdruck nicht nur erklärt, sondern auch quantitativ festgestellt hat.

Die Eigenschaften des gewonnenen dickflüssigen, gelblichen Öls sind: d_{15° 0,925 bis 0,927, α_D − 31,42°, Siedetemperatur 260 bis 300° (gew. Druck), 73 % des Öls gehen zwischen 260 und 280° über; es löste sich im zwölffachen Volumen 90 %igen Alkohols.

Huerre[3]) wies in dem Öl durch Darstellung des Dichlor-, Dibrom- und Dijodhydrats Cadinen nach. Aus der Menge des gewonnenen Dijodhydrats berechnete er, daß der Cadinengehalt des Öls durchschnittlich 21,11 %, im Maximum 30,59 % betrug.

[1]) C. v. Rechenberg, Theorie der Gewinnung und Trennung der rischen Öle durch Destillation. Miltitz bei Leipzig 1910, S. 418.

[2]) v. Rechenberg u. Weißwange, Journ. f. prakt. Chem. II. 72 (1905), 478. — v. Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis. Miltitz bei Leipzig 1923, S. 433. — Bericht von Schimmel & Co. 1905, 78.

[3]) Journ. de Pharm. et Chim. VII. 23 (1921), 81.

161. Cedernholzöl.

Oleum Ligni Cedri. — Essence de Bois de Cèdre. — Cedar Wood Oil; Oil of Red Cedar Wood.

Herkunft und Gewinnung. Das Holz der durch die ganzen Vereinigten Staaten von Nordamerika verbreiteten virginischen Ceder („Red cedar")[1]), *Juniperus virginiana* L., eines Strauches oder bis zu 15 m hohen Baumes, wird seit langer Zeit als Bauholz und zur Anfertigung von Zigarrenkisten, Bleistiften und kleineren Holzschmucksachen verwendet. Die in Georgia und Florida bestehenden Forsten, die früher das meiste Holz lieferten, sind beinahe erschöpft. Jetzt sind Virginia, North Carolina und Tennessee die Hauptproduktionsgebiete, und der bedeutendste Markt für Cedernholz ist Nashville. In den genannten Staaten[2]) werden aus Sägemehl und andern Abfällen, die von der Herstellung von Bleistiftstäben, Kisten und vom Zurichten von

[1]) Eine Liste der Bäume und Sträucher, deren Holz in der Literatur unter der Bezeichnung „Cedar wood" (Cedernholz) vorkommt, hat W. Dallimore (Kew Bull. **1913**, 207) zusammengestellt. *Meliaceae: Dysoxylum Fraseranum* Benth., *D. spectabile* Hook., *D. Muelleri* Benth., *D. rufum* Benth., *D. malabaricum* Bedd., *Cedrela toona* Roxb., *C. odorata* L., *C. fissilis* Vill., *Owenia cepiodora* F. Muell., *Melia azedarach* L. mit var. *australasica* C. DC., *Flindersia australis* R. Br., *Chickrassia tubularis* Ad. Juss., *Guarea-, Trichilia-* und *Pseudocedrela*-Arten; *Leguminosae: Acacia elata* A. Cunn., *Albizzia toona* Bail.; *Anacardiaceae: Rhodosphaera rhodanthema* Engl.; *Araliaceae: Panax elegans* C. Moore et F. Muell., *P. Murrayi* F. Muell.; *Celastraceae: Elaeodendron australe* Vent.; *Borraginaceae: Ehretia acuminata* R. Br.; *Euphorbiaceae: Phyllanthus Ferdinandi* F. Muell.; *Rutaceae: Pentaceras australis* Hook. f.; *Rubiaceae: Hymenodyction excelsum* Wall.; *Urticaceae: Ulmus americana* L., *U. crassifolia* Nutt.; *Saxifragaceae: Cunonia capensis* L.; *Sterculiaceae: Guazuma tomentosa* H. B. K., *Protium altissimum* March.; *Surianeae: Suriana maritima* L.; *Bignoniaceae: Tabebuia pentaphylla* Hemsl., *Tecoma leucoxylon* Mart.; *Coniferae: Torreya taxifolia* Arnott., *T. californica* Torr., *Libocedrus decurrens* Torr., *L. Bidwillia* Hook. f., *Cupressus Lawsoniana* A. Murr., *C. nootkatensis* Lamb., *C. thyoides* L., *Thuja plicata* D. Don., *Cedrus libani* Loud., *C. atlantica* Manetti, *C. deodara* Loud., *Juniperus macropoda* Boiss., *J. communis* L., *J. tetragona* Schlecht., *J. occidentalis* Hook., *J. mexicana* Schiede, *J. pachyphlaea* Torr., *J. californica* Carr., *J. barbadensis* L., *J. bermudiana* L., *J. virginiana* L., *J. procera* Hochst., *Callitris arborea* Schrad., *Athrotaxis selaginoides* D. Don., *Podocarpus elata* R. Br., *Pinus glabra* Walt., *P. inops* Sol. und *Widdringtonia Whytei* Rendle.

[2]) A. F. Sievers, U. S. Dept. Agriculture, Technical Bull. No. 16 vom Januar 1928, S. 31.

Bauholz herrühren, jährlich mehrere 100000 lbs. Öl durch Destillation gewonnen. Das Holz besteht aus weißen und roten Anteilen, von denen diese das meiste Öl enthalten. Demgemäß schwankt die Ausbeute je nach der Mischung der beiden Holzteile von 1 bis 3 %.

Das dort als Nebenprodukt in den Trockenkammern der Bleistiftfabriken gewonnene Öl ist minderwertig. Die Kammern sind so eingerichtet, daß die entweichenden Cedernholzöldämpfe bei ihrem Austritt verdichtet werden können. Hierbei bleiben die hoch siedenden Bestandteile im Holze zurück und nur die leicht flüchtigen Anteile werden erhalten. Infolgedessen ist dieses Öl dünnflüssiger und im Geruch weniger fein und nachhaltig als das normale und für Parfümeriezwecke unbrauchbar.

In Deutschland werden die bei der Bleistiftfabrikation abfallenden Holzspäne zur Destillation benutzt und aus diesen eine Ölausbeute von 2,5 bis 4,5 % erhalten. Die zurückbleibenden Späne werden von den Pelzfärbereien zum Zurichten der Felle verwendet.

Eigenschaften. Cedernholzöl ist nahezu farblos, etwas dickflüssig und manchmal mit Kristallen von Cederncampher durchsetzt. Es hat einen milden, eigenartigen, lange anhaftenden Geruch. Werden die Öldämpfe eingeatmet, so nimmt der Urin Veilchengeruch an. d_{15° 0,943 bis 0,964; α_D 18 bis 42°; n_{D20° 1,50 bis 1,51; S. Z. bis 1,5; E. Z. bis 12; E. Z. nach Actlg. 26 bis 68. Bei der Destillation im Ladenburgkolben (s. Bd. I, S. 712) gehen von 264 bis 275° ungefähr 84 % und von 275 bis 280° etwa 10 % über.

In Alkohol ist das Öl verhältnismäßig schwer löslich, denn 1 Vol. Öl erfordert zur Lösung 10 bis 20 Vol., vereinzelt nur 7 bis 10 Vol., 90 %igen und bis 7 Vol. 95 %igen Alkohols.

Abweichend verhielt sich ein Destillat, das Schimmel & Co. aus Abfallholz von der Bleistiftfabrikation dargestellt haben, und das aus dem geraspelten Holz in einer Ausbeute von 2,63 % erhalten worden war. d_{15° 0,9748; α_D −11° 10′; n_{D20° 1,50956; S. Z. 3,9; E. Z. 2,8; E. Z. nach Actlg. 67,5; löslich in 0,3 Vol. und mehr 90 %igen, nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

Amerikanische, wahrscheinlich aus den Trockenkammern der Bleistiftfabriken (s. oben) stammende Öle hatten folgende Eigenschaften: d_{15° 0,940 bis 0,946, α_D −40 bis 48°, S. Z. bis 1,

E. Z. bis 10, E. Z. nach Actlg. 12 bis 24; löslich in 5 bis 7 Vol. 95%igen Alkohols.

Zusammensetzung. Der interessanteste Bestandteil des Öls, Cedrol (s. Bd. I, S. 498) oder Cederncampher, wurde zuerst von Walter[1]) untersucht, der durch Behandeln des Cedrols mit Phosphorsäureanhydrid einen Kohlenwasserstoff, Cedren, erhielt. Die von ihm für den Cederncampher aufgestellte Formel $C_{16}H_{28}O$ erklärte Gerhardt[2]) für unwahrscheinlich und setzte dafür $C_{15}H_{26}O$.

Mit dem flüssigen Bestandteil des Öls beschäftigten sich Chapman und Burgess[3]). Sie stellten Cedren durch fraktionierte Destillation des Öls dar (Sdp. 261 bis 262°; d 0,9359; α_D −60°) und verglichen es mit dem durch Wasserabspaltung aus der von 301 bis 306° siedenden Fraktion des Sandelholzöls erhaltenen Kohlenwasserstoff, der nach Chapoteauts[4]) Ansicht mit jenem identisch sein sollte. Chapman und Burgess kamen aber zu dem Schluß, daß beide Kohlenwasserstoffe zwar sehr ähnlich, aber nicht gleich seien.

Rousset[5]) erhielt bei seiner Untersuchung des Cedernholzöls folgende Resultate: Cedren (durch Fraktionieren aus dem Öle gewonnen, also natürliches Cedren) ist ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (vgl. Bd. I, S. 393). Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entstand ein flüssiges Keton, das Cedron, dem Rousset die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$ zuschrieb. Durch Reduktion erhielt er den Alkohol $C_{15}H_{26}O$, Isocedrol. Isomer mit diesem ist der Cederncampher oder das Cedrol (Smp. 84°). Wird Cedrol im zugeschmolzenen Rohre mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so wird nur ein Teil in den Essigsäureester umgewandelt, ein andrer geht unter Wasserabspaltung in ein Sesquiterpen über. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid erhält man aus Cedrol keinen Ester, sondern nur den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$. Da bei der Oxydation weder ein Keton, noch ein Aldehyd entsteht, so ist Cedrol als ein tertiärer Alkohol anzusehen.

[1]) Liebigs Annalen **39** (1841), 247.
[2]) Gerhardt, Lehrbuch der organischen Chemie. Bd. 4, S. 378.
[3]) Proceed. chem. Soc. No. 168 (1896), 140.
[4]) Bull. Soc. chim. II. **37** (1882), 303; Chem. Zentralbl. **1882**, 396.
[5]) Bull. Soc. chim. III. **17** (1897), 485; Chem. Zentralbl. **1897**, I. 1214.

Das Cedrol ist übrigens nicht immer im Cedernöl enthalten. Im Laboratorium von Schimmel & Co. ist jahrelang vergebens nach diesem Körper gesucht worden. Er scheint sich zu bilden, wenn Cedernspäne vor der Destillation längere Zeit an der (feuchten?) Luft liegen. (Vgl. was in dieser Hinsicht bei dem ostafrikanischen Cedernholzöl, S. 275, gesagt ist.)

Die Ergebnisse von späteren Untersuchungen F. W. Semmlers, die er zusammen mit seinen Schülern A. Hoffmann[1]), F. Risse[2]), K. E. Spornitz[3]) und E. W. Mayer[4]) ausführte, weichen zum Teil von den oben erwähnten ab.

Zunächst wurde das natürliche Cedren zum Gegenstande des Studiums gemacht. Hierüber ist bereits im I. Bande auf S. 393 und 394 berichtet worden.

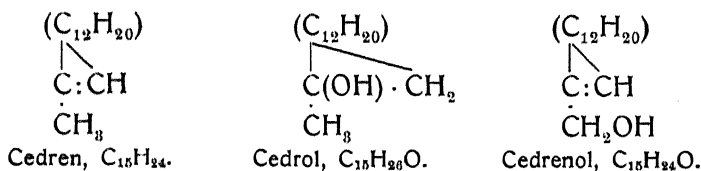
Die Frage nach der Identität des natürlichen mit dem künstlichen, durch Wasserabspaltung aus Cedrol erhaltenen Cedren ist von Semmler durch Vergleichung der bei beiden Kohlenwasserstoffen entstehenden Oxydationsprodukte im bejahenden Sinne gelöst worden.

Neben dem Cedren enthält das Öl wahrscheinlich noch andere isomere Sesquiterpene; vielleicht ist etwas semicyclisches Cedren als Beimengung anzunehmen.

Semmler und Mayer[4]) haben im Cedernholzöl einen weiteren sauerstoffhaltigen Bestandteil aufgefunden, den sie Cedrenol genannt haben. Es ist ein primärer Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{24}O$, der sich in den bei 152 bis 170° (7 mm) ($\alpha_{D20^\circ} + 17,5^\circ$) siedenden Anteilen des Öls findet, aus denen er durch Erwärmen mit Phthalsäureanhydrid in Benzollösung isoliert werden kann. Seine Eigenschaften sind im I. Bande, S. 499, angegeben. Das Acetat des Cedrenols stellt eine farblose Flüssigkeit dar vom Sdp. 165 bis 169° (9,5 mm): d_{20° 1,0168, $\alpha_D - 2^\circ$, n_{D20° 1,5021. Das Cedrenylchlorid siedet bei 150 bis 165° (10 mm); d_{20° 1,001. Durch Erhitzen mit Natrium und Alkohol liefert das Chlorid einen Oxyäthyläther und einen Kohlenwasserstoff, der sich als identisch mit Cedren erwies, wie aus der Oxydation zu Cedrenketosäure und zu Cedrendicarbonsäure hervorging. Das Cedrenol

[1]) Berl. Berichte 40 (1907), 3521.
[2]) Ebenda 45 (1912), 355.
[3]) Ebenda 1553.
[4]) Ebenda 786.

steht zum Cedren in derselben Beziehung wie die beiden primären Alkohole der Santalolreihe zu den Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$, den Santalenen, und wie das Myrtenol und der Gingergrasalkohol zu Pinen und zu Limonen. Die primäre CH_2OH-Gruppe im Cedrenolmolekül steht an derselben Stelle, wo sich sowohl im Cedren, als auch im Cedrol die CH_3-Gruppe befindet. Demnach verhält sich das Cedren zum Cedrol und zum Cedrenol folgendermaßen:

$(C_{12}H_{20})$ $C:CH$ CH_3	$(C_{12}H_{20})$ $C(OH)\cdot CH_2$ CH_3	$(C_{12}H_{20})$ $C:CH$ CH_2OH
Cedren, $C_{15}H_{24}$.	Cedrol, $C_{15}H_{26}O$.	Cedrenol, $C_{15}H_{24}O$.

Außer dem Cedrenol haben Semmler und Mayer[1]) noch einen gesättigten Alkohol, das Pseudocedrol (Eigenschaften siehe Bd. I, S. 499), im Cedernöl nachgewiesen. Der Alkohol ist in den zwischen 145 und 155° (10 mm) siedenden Fraktionen, aus denen das Cedrenol durch Erwärmen mit Phthalsäureanhydrid entfernt war, enthalten. Er ist tertiärer Natur, denn durch Erhitzen mit Zinkstaub im Bombenrohr auf 225 bis 235° wurde ihm der Sauerstoff entzogen unter Bildung des zugehörigen gesättigten Kohlenwasserstoffes, des Dihydrocedrens, in diesem Falle verunreinigt mit etwa 50 % Cedren. Zur Reindarstellung des Dihydrocedrens wurde in das Kohlenwasserstoffgemisch in Chloroformlösung solange Ozon eingeleitet, bis sich Brom nicht mehr entfärbte. Das Dihydrocedren siedet bei 109 bis 112° (10 mm): d_{20° 0,907, α_D + 37°, n_D 1,4882. Es unterscheidet sich in seinen physikalischen Eigenschaften vom Dihydrocedren, das durch Reduktion von Cedren mit Platin und Wasserstoff erhalten war und das folgende Daten aufwies: Sdp. 122 bis 123° (10 mm), d_{20° 0,9204, α_{D20° + 2°, n_{D20° 1,4929.

Prüfung und Nachweis. Verfälschungen des Cedernöls sind bis jetzt noch nicht beobachtet worden. Häufig aber wird dieses billige Öl zum Verfälschen anderer Öle benutzt, wozu es sich wegen seines schwachen Geruches vorzüglich eignet. Es wird erkannt durch sein hohes spezifisches Gewicht, seinen hohen Siedepunkt, seine starke Linksdrehung sowie durch seine relative Schwerlöslichkeit in Alkohol. Auf chemischem Wege kann das

---

[1]) Berl. Berichte **45** (1912), 1384.

Cedren leicht und sicher in Cedrenketosäure und in Cedrendicarbonsäure übergeführt und so eine Verfälschung mit Cedernöl nachgewiesen werden. Man oxydiert die entsprechende Fraktion des zu untersuchenden Öls (Sdp. um 123 bis 124° bei 12 mm oder um 263 bis 264° bei Luftdruck) mit Kaliumpermanganat oder Ozon und führt die entstehende Cedrenketosäure $C_{15}H_{24}O_3$ (siehe auch Bd. I, S. 394) durch weitere Oxydation mit alkalischer Bromlösung oder mit Salpetersäure in die bei 182,5° schmelzende Cedrendicarbonsäure über[1]).

VERDICKTES CEDERNÖL. Im neuen Deutschen Arzneibuch (D. A. B. 6) ist unter den Hilfsmitteln für die mikroskopische Untersuchung verdicktes Cedernöl angeführt. Es heißt dort, daß es dickflüssig und fast farblos ist, ein spezifisches Gewicht von 0,941 bis 0,956 ($\frac{20°}{4°}$) und einen Brechungsindex von 1,51 bis 1,52 (20°) hat. Diese Angaben sind nach Schimmel & Co.[2]) nur insoweit richtig, als sie den Brechungsindex betreffen. Im übrigen ist zu bemerken, daß verdicktes Cedernöl von ausgesprochen hellgelber Farbe und auch schwerer ist, während die vom D. A. B. 6 für das spezifische Gewicht aufgestellten Grenzwerte ungefähr für das gewöhnliche Cedernöl Geltung haben. An zwei verdickten Cedernölen eigener Fabrikation wurden spezifische Gewichte von 0,975 und 0,987 ($\frac{15°}{15°}$) festgestellt, woraus sich für $\frac{20°}{4°}$ Werte von 0,970 und 0,982 berechnen. Man kann hiernach sagen, daß verdicktes Cedernöl bei $\frac{20°}{4°}$ ein spezifisches Gewicht von etwa 0,97 bis 0,98 hat.

162. Öl von Juniperus chinensis.

Nach Untersuchungen von H. Kondo[3]) scheint das ätherische Öl von *Juniperus chinensis* in chemischer Beziehung dem von *Juniperus virginiana* sehr ähnlich zu sein. Die aus dem Öl isolierten Bestandteile Cedrol und Cedren waren mit den aus *J. virginiana* isolierten chemisch identisch; in ihren physikalischen Eigenschaften zeigten sich jedoch größere Abweichungen[4]).

---

[1]) Semmler u. Risse, Berl. Berichte 45 (1912), 355.

[2]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. 1928, 14.

[3]) Journ. of the pharm. Soc. of Japan 1907, 236; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 41.

[4]) Anmerkung während der Korrektur. Über das Öl der Blätter und des Holzes s. So Uchida, Chem. Zentralbl. 1928, II. 2198.

163. Cedernöl aus Haiti.

Ein der Firma Schimmel & Co.[1]) aus Haiti übersandtes Cedernholz, über dessen botanische Herkunft Genaueres nicht in Erfahrung gebracht werden konnte, das aber dem mikroskopischen Befunde nach von einer Conifere stammte, lieferte bei der Destillation in einer Ausbeute von 4,33 % ein Öl von citronengelber Farbe und dem Geruch des gewöhnlichen von *Juniperus virginiana* L. gewonnenen Cedernöls. Von letzterem unterschied es sich aber durch sein höheres spez. Gewicht ($d_{15°}$ 0,9612), die geringere Drehung (α_D — 14° 58′) und den größeren Gehalt an alkoholischen Bestandteilen (E. Z. nach Actlg. 64,0). Die Säurezahl betrug 2,7, die Esterzahl 5,0. Das Öl war nicht völlig löslich in 10 Vol. 90 %igen Alkohols, löste sich aber in jedem Verhältnis in 95 %igem Alkohol.

164. Cedernblätteröl.

Oleum Foliorum Cedri. - Essence des Feuilles de Cèdre. — Oil of Cedar Leaves.

Herkunft. Das Cedernblätteröl des amerikanischen Handels ist, nach den Beobachtungen im Laboratorium von Fritzsche Bros.[2]), niemals das, was es eigentlich sein sollte, nämlich das Öl der Blätter vom *Juniperus virginiana* L. Dies kommt zum Teil daher, daß man in Nordamerika mit „Ceder" zwei ganz verschiedene Bäume bezeichnet, und zwar *Juniperus virginiana* und *Thuja occidentalis.* Man unterscheidet diese zwar an und für sich als „Red cedar" und „White cedar", die Ölproduzenten kümmern sich aber nicht um den Unterschied und verwenden zur Destillation die Blätter beider Spezies, häufig auch zusammen mit denen anderer Coniferen. Es kann daher nicht Wunder nehmen, daß die Cedernblätteröle des Handels in ihren Eigenschaften beträchtliche Verschiedenheiten aufweisen.

Wirklich echtes Cedernblätteröl wird nur sehr selten destilliert. Die Ausbeute betrug in einem Falle[3]) 0,2 %.

Eigenschaften. $d_{15°}$ 0,887[3]) bis 0,900[4]); α_D + 59° 25′; V. Z. 10,9; E. Z. nach Actlg. 39,1. Nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 10.

[2]) Ebenda April 1898, 13.

[3]) In der Fabrik von Fritzsche Bros. in Garfield, N. J., dargestellt. Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 56.

[4]) Hanson u. Babcock, Journ. Americ. chem. Soc. 28 (1906), 1201.

Der Geruch war angenehm, etwas süßlich. Bei der fraktionierten Destillation ging der größere Teil bis 180° über.

Die spezifischen Gewichte einer Anzahl Handelsöle lagen zwischen 0,863 und 0,920, die Drehungswinkel zwischen −3°40′ und −24°10′. Ein Teil dieser Öle war löslich in 4 oder 5 Vol. 70 %igen Alkohols, ein andrer nicht. Alle diese Handelsöle hatten einen mehr oder weniger thujaähnlichen Geruch.

Zusammensetzung[1]. Die niedrigst siedenden Anteile scheinen α-Pinen zu enthalten (Nitrosochlorid). Eine Fraktion (Sdp. 173 bis 176°; $\alpha_D + 89°$) bestand aus fast reinem d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104 bis 105°). Die höher siedenden Fraktionen enthielten Borneol (Smp. 103 bis 104°), teils frei, teils als Ester (Valeriansäure?), die zuletzt übergehenden Anteile Cadinen (Chlorhydrat).

165. Ostafrikanisches Cedernholzöl.

Herkunft und Gewinnung. *Juniperus procera* Hochst. ist ein in den Gebirgen Abessiniens und Usambaras sowie am Kilimandjaro und Kenia vorkommender Baum, der in Höhen von 1500 bis 3000 m wächst und in Usambara ausgedehnte Waldungen bildet. Dem anatomischen Bau nach zeigt das Holz große Ähnlichkeit mit dem von *Juniperus virginiana*.

Aus den Sägespänen des zur Bleistiftfabrikation dienenden Holzes erhielten Schimmel & Co.[2] 3,2 %, aus zerkleinerten Brettchen 3,24 %, A. F. Macculloch[3] aus frischen Holzspänen 2 % Öl.

Eigenschaften. Flüssig oder mit Kristallen durchsetzte, halbflüssige Masse von mehr oder weniger dunkler Farbe und einem cedernholzähnlichen, deutlich an Vetiver erinnernden Geruch. $d_{15°}$ 0,968 bis 0,988; α_D −16 bis −38°30′; $n_{D20°}$ 1,480 bis 1,509; löslich in 60 Vol. 70 %igen, in 1,6 Vol. 80 %igen und in ½ bis 5 Vol. 90 %igen Alkohols. S. Z. 1 bis 15; E. Z. 1 bis 9; E. Z. nach Actlg. 70. E. Z. nach Formylierung in der Kälte[4] 36,27 bis 38,55 %.

[1] Bericht von Schimmel & Co. April 1898, 14.
[2] Ebenda Oktober 1911, 105.
[3] Journ. Soc. chem. Ind. 38 (1919), T. 364; Chem. Zentralbl. 1920, I. 267.
[4] Chiris, Les Parfums de France 1926, 22.

Ein von den Kristallen abgesaugtes Öl hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 1,0289, $n_{D20°}$ 1,51011, S. Z. 27,06, E. Z. 7,93, E. Z. nach Actlg. 89,6, α_D — 32° 30′. Es löste sich in 2 Vol. u. m. 80 %igen und im halben Vol. 90 %igen Alkohols[1]).

Zusammensetzung. Der einzige bekannte Bestandteil des Öls ist Cedrol, das zuerst von Schimmel & Co.[1]) darin nachgewiesen wurde. (Smp. 86 bis 87°; $[\alpha]_D$ in 10 %iger Chloroformlösung + 10,12°; Phenylurethan 106,5°.) Von Interesse sind die Beobachtungen, die Macculloch über die Bildung des Cedrols im Holze machte. Er fand, daß die Menge des in dem Öl vorhandenen Cederncamphers verschieden war, je nachdem das Öl sofort aus dem frisch zerkleinerten Holz oder erst später daraus destilliert wurde. Setzte man das zerkleinerte Holz einige Wochen den Sonnenstrahlen aus, so erhielt man durch Destillation fast nur Cederncampher. Die Verhältnisse sind also in dieser Beziehung dieselben wie beim virginischen Cedernöl (s. S. 270).

166. Sadebaumöl.

Oleum Sabinae. Essence de Sabine. — Oil of Savin.

Herkunft. Der Sadebaum, *Juniperus sabina* L., ist ein in den Gebirgen Zentral- und Südeuropas wild wachsender, häufig auch kultivierter, manchmal baumartiger[2]) Strauch.

In einer Arbeit über *Juniperus sabina* und seine Verfälschungen weist A. J. Scholz[3]) nach, daß sich im Handelsverkehr unter dem Namen *Summitates Sabinae* häufig nur Zweigspitzen von *Juniperus phoenicea* finden. So bestanden alle aus England, Frankreich und Spanien stammenden Handelsmuster „*Summitates Sabinae*" aus den Zweigspitzen von *Juniperus phoenicea*, während die schweizerischen und deutschen Handelsmuster echte Sabina waren. Die beiden Arten, die ganz verschiedene Bestandteile enthalten, sind sich zwar äußerlich sehr ähnlich, bei näherer Untersuchung aber wohl voneinander verschieden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen andrer Autoren stellte Scholz fest, daß bei Sabina auf den Blattrücken regelmäßige Spaltöffnungsfelder entwickelt werden, daß in den Transfusionszellen von Sabina reichlich Hoftüpfel auftreten, und daß Sabina neben unverholzten Bastfasern stets verholztes Hypoderm besitzt.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 105.

[2]) P. Guigues, *Une forêt de sabines dans les Hautes-Alpes*. Bull. Sciences pharmacol. 9 (1902), 33.

[3]) Inaug.-Dissertation der Universität Basel (1923?); Pharm. Zentralh. 64 (1923), 471. Vgl. auch Zörnig, Vergleichende Anatomie der Cupressineenblätter. Pharm. Monatsh. 4 (1923), 156. Siehe auch Anm. 2 auf S. 276.

Gewinnung. Das Öl wird durch Dampfdestillation der Blätter und Zweigenden *(Summitates Sabinae)* dargestellt. Die Ausbeute an Öl ist je nach der Sammelzeit und der Frische des Materials verschieden und schwankt zwischen 3 und 5 %[1]). Die zur Ölgewinnung verwendeten Blätter kommen hauptsächlich aus Tirol. Auch in Südfrankreich wird Sadebaumöl destilliert, doch dienen dort meist Zweige und Blätter nahe verwandter *Juniperus*-Arten *(J. phoenicea* u. *J. thurifera* var. *gallica)* als Destillationsmaterial[2]). Dementsprechend sind die Konstanten der französischen Öle auch andre, sodaß man früher annahm, es seien mit Terpentinöl verfälschte echte Sadebaumöle.

Eigenschaften. Sadebaumöl ist eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit von unangenehmem, narkotischem Geruch und bitterem, stechendem, campherartigem Geschmack. d_{15° 0,907 bis 0,930; $\alpha_D + 38$ bis $+ 62^\circ$[3]); n_{D20° 1,473 bis 1,480, S. Z. bis 3; E. Z. 91 bis 138; E. Z. nach Actlg. 127 bis 154. Es löst sich in ½ und mehr Teilen 90 %igen Alkohols, von 80 %igem sind zur Lösung 3,5 bis 15 Vol., meist 6 bis 8 Vol. erforderlich, es wird hiermit aber nicht immer eine ganz klare Lösung erzielt. Bei wiederholter fraktionierter Destillation werden 25 bis 30 % unter 175° siedender Anteile erhalten[4]).

D. B. Dorronsoro[5]) stellte bei einem spanischen, aus Sevilla stammenden Öl fest: d_{15° 0,9075, $\alpha_D + 53^\circ 38'$, n_D 1,4760, S. Z. 2,51 (entsprechend einem Gehalte von 0,27 % Essigsäure), E. Z. 107,98 (entsprechend einem Gehalte von 37,40 % Sabinylacetat [= 29,3 % Sabinol!]), E. Z. nach Actlg. 123,48 (entsprechend einem Gehalte von 4,45 % freiem und 36,87 % Gesamt-

[1]) Über abnorm niedrige Ausbeuten aus frischen und getrockneten Zweigenden siehe E. F. Ziegelmann, Pharm. Review **23** (1905), 22.

[2]) E. Perrot u. Mongin, *A propos de la Sabine et des espèces botaniques de Juniperus fournissant la drogue commerciale.* Bull. Sciences pharmacol. **9** (1902), 38. Es wird festgestellt, daß die in Frankreich im Handel als Sadebaum vorkommende Droge ein Gemenge der Zweigspitzen von *Juniperus Sabina, J. phoenicea* und *J. thurifera* var. *gallica* ist, worunter *J. phoenicea* den bei weitem größten Teil ausmacht. Ähnliche Verhältnisse liegen bei der Gewinnung des Sadebaumöls vor. Siehe Umney u. Bennett, Pharmaceutical Journ. **75** (1905), 827.

[3]) Bei einem englischen Öl beobachteten Umney u. Bennett für $\alpha_D + 68^\circ$.

[4]) E. Fromm, Berl. Berichte **33** (1900), 1192; F. W. Semmler, ebenda 1463.

[5]) Memorias de la Real Academia de Ciencias exactas, fisicas y naturales de Madrid **29**, 1919; Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 81.

Sabinol). Bei der Destillation im Ladenburgkölbchen (710 mm) gingen unter 175° 18 %, unter 193° 44 % des Öls über.

Sadebaumöl ist ein Gift, das schon in ziemlich kleinen Mengen verhängnisvoll wirken kann. So berichtet A. Welcker[1]) über eine tödliche Vergiftung *(Abortus criminalis)*, bei der eine 32jährige Schwangere in der sechsten Woche als Abortivum zwei Tage hintereinander 5 g Sadebaumöl nahm. Der Erfolg war Abortus, heftige akute Nephritis, Urämie und Tod.

Über den Nachweis von Sadebaumölvergiftungen durch die dann sich im Harn findende Sabinolglucuronsäure siehe Bd. I, S. 474.

Zusammensetzung. Über die bei der Destillation zuerst übergehenden Kohlenwasserstoffe ist man lange Zeit im unklaren gewesen. Aus den Ergebnissen einer im Jahre 1835 von Dumas[2]) veröffentlichten Untersuchung müßte man auf die Gegenwart von Pinen oder Camphen schließen. Dumas sonderte nämlich ein bei 155 bis 161° siedendes Öl ab, das nach der Formel $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt war. Grünling[3]) erhielt bei der Oxydation des um 161° siedenden Terpens Terephthalsäure und Terebinsäure, was auf Pinen hinweist. Fromm[4]) gewann aus Sadebaumöl ca. 25 % einer unterhalb 165° siedenden Terpenfraktion, es gelang ihm aber nicht, Pinen oder ein anderes bestimmtes Terpen daraus abzuscheiden. Da es zum Nachweis von Verfälschungen wichtig war zu wissen, ob Pinen in dem Öle enthalten sei, wurden von Schimmel & Co[5]) die unterhalb 160° siedenden Anteile für sich fraktioniert und schließlich aus 25 kg Öl nur 13 g Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt des Pinens erhalten, der aber zum Teil aus Sabinen bestand und die für Pinen charakteristischen Reaktionen nicht zeigte. Hieraus ging hervor, daß Sadebaumöl höchstens Spuren von Pinen enthält, und daß die alten Untersuchungen von Dumas und von Grünling entweder mit einem mit Terpentinöl verfälschten Öl oder dem Öl einer anderen *Juniperus*-Art (siehe oben) ausgeführt worden sind. Der Nachweis, daß wirklich ganz kleine Mengen α-Pinen im Sadebaumöl enthalten sind, gelang J. W. Agnew und R. B. Croad[6]),

[1]) Nederl. Tijdschr. v. Geneesk. 1918, II. 1307; Therap. Monatsh. 33 (1919), 158.

[2]) Liebigs Annalen 15 (1835), 159.

[3]) Beiträge zur Kenntnis der Terpene. Inaug.-Diss., Straßburg 1879, S. 27. — S. a. Levy, Berl. Berichte 18 (1885), 3206.

[4]) Berl. Berichte 33 (1900), 1192.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 84.

[6]) Analyst 37 (1912), 295.

die bei der Oxydation der bis 160° siedenden Fraktion mit Mercuriacetat ein Gemisch von Pinolhydrat (Smp. 131°; Dibromid, Smp. 131 bis 132°; Pinoldibromid, Smp. 94°) und 8-Oxycarvotanaceton (Semicarbazon, Smp. 175°) erhielten [1]).

Im Jahre 1900 entdeckte Semmler [2]) im Sadebaumöl ein neues, zwischen 162 und 165° siedendes Terpen, das Sabinen, $C_{10}H_{16}$ (siehe Bd. I, S. 355), das er zu Sabinenglykol (Smp. 54°) und Sabinensäure (Smp. 57°) oxydierte. Während bisher nur rechtsdrehendes Sabinen im Sadebaumöl nachgewiesen ist (vgl. Bd. I, S. 355), fanden Agnew u. Croad l-Sabinen. In der von 170 bis 180° siedenden Fraktion wiesen Schimmel & Co. [3]) α-Terpinen (Nitrosit, Smp. 156°) nach.

Der wichtigste Bestandteil des Öls ist ein Alkohol $C_{10}H_{16}O$, der zuerst von E. Fromm [4]) isoliert und Sabinol genannt worden ist. Er ist teils frei in dem Öle enthalten, teils an Säuren gebunden, unter denen die Essigsäure (Silbersalz) [5]) bei weitem überwiegt; die höher siedenden Säuren sind nach Fromm [6]) ein Gemisch einer bei 255° siedenden, flüssigen, zweibasischen Säure, die vielleicht der Formel $C_{20}H_{36}O_5$ entspricht und einer bei etwa 260° siedenden festen Säure $C_{14}H_{16}O_8$ vom Smp. 181°.

Sabinol (siehe Bd. I, S. 473) hat das spezifische Gewicht 0,950 bei 15° und siedet von 210 bis 213° (Sdp. 77 bis 78° bei 3 mm) [7]); es geht bei der Oxydation mit Permanganat in die α-Tanacetogendicarbonsäure (Smp. 140°) über. Das Sabinolacetat zeichnet sich durch eine sehr hohe Drehung aus; ein Sabinol von $\alpha_D + 6°$ gab ein Acetat (Sdp. 81 bis 82° bei 3 mm; $d_{15°}$ 0,972) von $\alpha_D + 79°$ [7]).

Die über 220° siedende Fraktion enthält einen sich mit Bisulfit verbindenden Anteil, der im Geruch an Cuminaldehyd erinnert und von 127 bis 129° (20 mm) siedet. Der Körper ($d_{16°}$ 0,9163; $\alpha_D + 11°40'$), über dessen Zusammensetzung nichts

[1]) Vgl. Henderson u. Agnew, Journ. chem. Soc. **95** (1908), 289, und Henderson u. Eastburn, ebenda 1465.

[2]) Berl. Berichte **33** (1900), 1463.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 101.

[4]) Berl. Berichte **31** (1898), 2025.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1895**, 40.

[6]) Berl. Berichte **33** (1900), 1210.

[7]) Elze, Chem.-Ztg. **34** (1910), 767.

bekannt ist, gibt ein bei 40 bis 45° schmelzendes Phenylhydrazon und ein Oxim vom Smp. 85°[1]).

In einer zwischen 220 und 237° siedenden Fraktion fanden Schimmel & Co.[2]) Citronellol (phthalestersaures Silber, Smp. 126 bis 127°); in einem Nachlauf war nach F. Elze[3]) Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 82°) und Dihydrocuminalkohol (Naphthylurethan, Smp. 146 bis 147°) enthalten.

In den höchstsiedenden Fraktionen des Sadebaumöls wies Wallach[4]) Cadinen nach.

Die Kohobationswässer der Sadebaumöldestillation enthalten nach Schimmel & Co.[5]) Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl. In den Vorläufen des Öls fand Elze[3]) geringe Mengen n-Decylaldehyd (Semicarbazon, Smp. 102°; n-Caprinsäure, Smp. 31°).

Prüfung. Das Hauptverfälschungsmittel des Sadebaumöls ist das Öl von *Juniperus phoenicea* und auch wohl das von *J. thurifera* var. *gallica*[6]). Dies Öl verhält sich in seinen physikalischen Eigenschaften wie ein Gemisch von Sadebaumöl mit französischem Terpentinöl.

Beigemischtes Öl von *J. phoenicea* ist ebenso wie französisches Terpentinöl zu erkennen durch die Erniedrigung des spezifischen Gewichts, die Verkleinerung oder Umkehr des Drehungswinkels nach links, durch die Erniedrigung der Verseifungszahl und durch die Verminderung der Löslichkeit in Alkohol. In beiden Fällen wird der exakte Nachweis der Verfälschung durch Isolierung und Kennzeichnung von Pinen geführt, das, wie erwähnt, im reinen Sadebaumöl nur in Spuren vorhanden ist.

Über einige auf diese Weise verfälschte Sadebaumöle berichten Schimmel & Co.[7]) sowie A. Chiris[8]).

167. Öl der Blätter von Juniperus phoenicea.

Herkunft. Es ist zuerst von J. C. Umney und C. T. Bennett[9]) nachgewiesen worden, daß das französische Sadebaumöl des

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1900, 40.
[2]) Ebenda Oktober 1907, 80.
[3]) Chem.-Ztg. 34 (1910), 767.
[4]) Liebigs Annalen 238 (1887), 82.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 59 und April 1903, 71.
[6]) Perfum. Record 10 (1919), 258.
[7]) Bericht von Schimmel & Co. 1921, 42.
[8]) Les Parfums de France 1924, 192.
[9]) Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 827.

Handels nicht das Destillat von *Juniperus Sabina* ist, sondern in der Hauptsache aus den Zweigenden des dem Sadebaum äußerst ähnlichen in den Mittelmeerländern verbreiteten *Juniperus phoenicea* L. gewonnen wird. Dieser Strauch wird in Südfrankreich vom Volke als „Sabine“ bezeichnet. J. Rodié[1]) erhielt bei der Destillation von teilweise blühenden Zweigenden ohne Beeren 0,45 bis 0,5 % Öl.

Eigenschaften. Der Geruch des Öls ähnelt mehr dem des Wacholderbeeröls als dem des Sadebaumöls. Die von Rodié sowie von Schimmel & Co.[2]) beobachteten Konstanten sind folgende: $d_{15°}$ 0,863 bis 0,872, α_D +2° bis +7°20′, E. Z. 0 bis 2,1, E. Z. nach Actlg. 4,7 bis 11. Löslich in 5 bis 6,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols. Etwas abweichend waren die Eigenschaften des von Umney und Bennett[3]) untersuchten Öls, nämlich: $d_{15°}$ 0,892, α_D + 4°30′, E. Z. 26 (9 % Acetat $CH_3COOC_{10}H_{17}$), E. Z. nach Actlg. 60 (17 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$). Hiernach hat es den Anschein, als ob bei der Darstellung dieses Öls geringe Mengen echten Sadebaums mitdestilliert worden wären.

Zusammensetzung. Nach Rodié besteht das Öl zu über 90 % aus Terpenen, unter denen das von Umney und Bennett zuerst nachgewiesene α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 107°; Chlorhydrat, Smp. 125°) die Hauptmenge ausmacht. Daneben sind von Rodié festgestellt sehr kleine Mengen (ca. 0,1 %) l-Camphen (Isoborneol, Smp. 212°) sowie Phellandren (Nitrit, Smp. 101°). Über 180° siedeten nur 6,5 % des Öls; sie bildeten eine braunrote dicke Flüssigkeit von eigenartigem, an Wacholder erinnerndem Geruch; $d_{15°}$ 0,946; α_D — 1° 10′; E. Z. 18,2, entsprechend 6,37 % Ester $CH_3COOC_{10}H_{17}$; E. Z. nach Actlg. 85,4, entsprechend 25,17 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$; von diesem sind 5,03 % in gebundenem und 20,14 % in freiem Zustande vorhanden. Mit Bisulfitlösung isolierte Rodié[4]) kleine Mengen eines Aldehyds, dessen Identifizierung ihm jedoch nicht gelang. Dieser Körper, der ungefähr 0,0166 % des Öles von *J. phoenicea* ausmacht und im Öl anderer Wacholderarten zu fehlen scheint, ist dem Geruch nach vermutlich ein neuer Aldehyd; seine Naphthocinchoninsäure zersetzt

[1]) Bull. Soc. chim. III. 35 (1906), 922.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 95.
[3]) Pharmaceutical Journ. 75 (1905), 287.
[4]) Bull. Soc. chim. IV. 1 (1907), 493.

sich, ohne zu schmelzen, bei 275 bis 276°; das Oxim ist flüssig. In den Verseifungslaugen stellte Rodié die Gegenwart von Essigsäure fest. Von wasserunlöslichen Säuren konnte Capronsäure in der Fraktion von 190 bis 210° (732 mm) nachgewiesen werden.

168. Öl der Beeren von Juniperus phoenicea.

Herkunft und Gewinnung. Das Öl der reifen roten oder unreifen grünen Beeren (Scheinfrüchte) von *Juniperus phoenicea* L. ist mehrfach dargestellt worden. Das Destillationsgut stammte aus verschiedenen Gegenden des Mittelmeergebiets, in denen der Strauch heimisch ist, und zwar aus Cypern[1])[2]), Sardinien[3])[4]), Toskana[4]) und der Cyrenaica[5]). Die Ausbeute schwankte zwischen 1 und 3 %.

Eigenschaften. Der Geruch des Öls wird als angenehm aromatisch, terpentinähnlich, der Geschmack als campherartig bezeichnet. d_{15° 0,865 bis 0,870; α_D + 1 bis + 21°; n_D 1,467 bis 1,471; S. Z. 0 bis 2,5; E. Z. 5 bis 12; E. Z. nach Actlg. 12 bis 35. Durch Destillation im Ladenburg-Kolben wurden von Massera[5]) bei gewöhnlichem Druck die Fraktionen 153 bis 160° (48 bis 58 %), 160 bis 168° (17 bis 27 %), 168 bis 260° (13 bis 16 %) und von 260 bis 290° (7 %) erhalten.

Zusammensetzung. In den ersten Fraktionen wies Massera α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103°) und in der von 260 bis 290° siedenden Cadinen (Dichlorhydrat, Smp. 118°) nach.

Ein von Schimmel & Co.[6]) aus Smyrnaer Beeren destilliertes, linksdrehendes Öl war von ihnen als wahrscheinlich von *Juniperus phoenicea* abstammend bezeichnet worden. Wegen der Linksdrehung nehmen Palazzo und Alinari (wohl mit Recht) an, daß es Beeren von *Juniperus oxycedrus* waren, die zur Herstellung verwendet wurden.

169. Öl von Juniperus thurifera.

Juniperus thurifera L., in Spanien unter dem Namen „*Sabina alba*" oder „*S. Roma*" bekannt, scheint zur Ölgewinnung Verwendung zu finden. Ein aus dieser Pflanze destilliertes Öl hatte

[1]) Perfum. Record 3 (1912), 291.
[2]) Bull. Imp. Inst. 11 (1913), 428.
[3]) Puxeddu u. Vodret, Gazz. chim. ital. 50 (1920), II. 245.
[4]) Palazzo u. Alinari, Ann. del R. Istituto sup. forest. naz. 6 (1921), 30.
[5]) Massera, Riv. ital. delle ess. e dei prof. 4 (1922), 23.
[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 45.

einen dem Sadebaum ähnlichen, aber schwächeren Geruch und folgende Eigenschaften: d 0,862, $\alpha + 61°$, Estergehalt 4,8 %. In der Hauptsache bestand das Öl aus Terpenen[1]).

Der in Frankreich wachsende Strauch *Juniperus thurifera* var. *gallica* De Coincy ist wegen seiner Ähnlichkeit leicht mit *J. Sabina* zu verwechseln und dürfte ebenso wie *J. phoenicea* mit zur Darstellung von Sadebaumöl verwendet werden[2]). Er unterscheidet sich von der in Portugal, Spanien und Nordafrika vorkommenden *Juniperus thurifera* L. nach L. Lestra[3]) nur durch Größe und Bau der Früchte. Auch neben andern *Juniperus*-Arten, wie *Juniperus Sabina* L., ist die Pflanze vor allem durch die Dichte und Form der Sklerenchymzellen der Beeren leicht zu erkennen. Lestra gewann durch Wasserdampfdestillation der frischen Pflanze 0,15 % eines strohgelben, viskosen Öls. Die Konstanten waren folgende: $d_{15°}$ 0,9115, $\alpha_D + 32,2°$, $n_{D20°}$ 1,4963, löslich in Chloroform und in 96 %igem Alkohol, in 20 Teilen 70 %igen Alkohols, S. Z. 6,5, E. Z. 60,9 (Estergehalt 21 %, neben 0,57 % freien Alkohols).

Eine kleine Probe, die Schimmel & Co. von Professor Dr. P. Guigues in Beirut erhalten hatten, hatte einen angenehmen, aromatischen Geruch, der schwach an Sadebaum erinnerte. $d_{15°}$ 0,9246; α_D zwischen + 1 und 2°.

170. Öl von Juniperus utahensis.

Die im Oktober gesammelten Blätter und kleinen Zweige von *Juniperus utahensis* (Engelm.?), einem 8 engl. Meilen nördlich von Reno (Nevada) vorkommenden Baum, gaben nach M. Adams und R. Billinghurst[4]) bei der Wasserdampfdestillation ein farbloses Öl mit den Konstanten: $d_{18°}$ 0,8879, $[\alpha]_{D20°} + 56,36°$, $n_{D20°}$ 1,4715.

171. Öl von Juniperus excelsa.

ÖL DER BEEREN. Aus den Beeren des an der Südküste der Krim wildwachsenden Baumes *Juniperus excelsa* M. B. gewannen

---

[1]) Perfum. Record **10** (1919), 258.

[2]) Holmes, Pharmaceutical Journ. **75** (1905), 830. — P. Guigues, Bull. Sciences pharmacol. **9** (1902), 33. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 70 und April **1907**, 94.

[3]) Parfum. moderne **14** (1921), 210.

[4]) Journ. Americ. chem. Soc. **49** (1927), 2896.

B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[1]) 1,06 und 1,2 % Öl mit folgenden Konstanten: $d_{4°}^{20°}$ 0,8882 und 0,9458, α_D + 20,34° und 20,35°, n_D 1,4740 und 1,4835, S. Z. 1,7 und 10,15, E. Z. 30,56 und 57,62, E. Z. nach Actlg. 79,45 und 156,19, löslich in 5,7 und 0,4 Vol. 90 %igen und 17,5 und 6,9 Vol. 80 %igen Alkohols. Es wurden nachgewiesen: α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 99,5 bis 100°), Camphen (Isoborneol, Smp. 207°), Borneol (Campher, Semicarbazon, Smp. 230 bis 232°), ein Aldehyd, ein Phenol und Essigsäure.

ÖL DER ZWEIGE UND NADELN. Die Zweige und Nadeln gaben nach Rutowski und Winogradowa[2]) bei der Wasserdampfdestillation 0,42 bis 0,6 % eines Öls mit folgenden Konstanten: $d_{4°}^{20°}$ 0,8812, α_D + 31,5°, $n_{D20°}$ 1,4769, löslich in 2,5 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 2,52, E. Z. 5,52, E. Z. nach Actlg. 28,48. Bei der fraktionierten Destillation (8 bis 10 mm Druck) wurden folgende Fraktionen erhalten: 44 bis 48° (60,74 %), 48 bis 62° (6,66 %), 62 bis 120° (4,81 %), 120 bis 140° (6,3 %), 140 bis 156° (14,81 %), Rückstand 6,66 %. Die Untersuchung der einzelnen Fraktionen ergab folgende Bestandteile: α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 98°; Pinonsäure, Semicarbazon, Smp. 202 bis 203°), Sabinen (?), einen Aldehyd, Cedren (?; Oxydation zu einem Diketon, Smp. 232 bis 233°, und einer flüssigen Ketonsäure, Semicarbazon, Smp. 240°), Cedrol (Phenylurethan, Smp. 105 bis 106°).

172. Öl von Juniperus taxifolia.

Aus den Zweigen und Blättern von *Juniperus taxifolia* Hook. et Arn., einer in Japan „*Shimamuro*" genannten, auf den Ogasawara-Inseln wachsenden Conifere, erhielt Y. Shinosaki[3]) durch Destillation 0,24 % eines hellgrünen Öls. Zwei Proben des Öls hatten folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8675 und 0,8701, α ..? und − 29°, $n_{D20°}$ 1,4702 und 1,4718, S. Z. 0,94 und 0,0, V. Z. 11,69 und 10,37, V. Z. nach Actlg. 19,60 und 18,89. Das Öl enthielt über 50 % α-Pinen (hauptsächlich l-α-Pinen mit kleinen Mengen der dl-α-Verbindung) und vielleicht ein bicyc-

[1]) Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut, Moskau **1924**, Heft 10, S. 62.

[2]) Riechstoffindustrie **1926**, 216. — Chem. Zentralbl. **1927**, II. 1312.

[3]) Journ. chem. Ind. of Japan **24** (1921), 202; Journ. Soc. chem. Ind. **40** (1921), A. 411.

lisches Terpen, einen freien Alkohol ($C_{10}H_{18}O$), einen Ester, ein Sesquiterpen und einen Sesquiterpenalkohol.

173. Öl einer Juniperus-Art (Kaju garu).

P. van Romburgh hatte aus dem „*Kaju garu*" („*Kajoe garoe*"[1]), wohlriechendes Holz) von Makassar, dessen botanische Abstammung unbekannt war, durch Dampfdestillation ein mit festen Kristallen durchsetztes Öl erhalten, das von P. A. A. F. Eyken[2]) näher untersucht worden ist. Nach Abpressen und Reinigung gaben sich die Kristalle durch ihren Schmelzpunkt 93°, durch die Analyse, die optische Drehung $[\alpha]_D$ — 30°, sowie durch die Molekularrefraktion als Guajol zu erkennen; ein Vergleich mit Guajol aus Guajakholzöl bestätigte die Identität. In den flüssigen Anteilen des Öles wurden freie Säuren, vorzugsweise Ameisen- und Essigsäure, aufgefunden. Eyken stellte sich das Öl auch selbst durch Destillation des Holzes dar, in dem er eine Conifere, möglicherweise eine *Juniperus*-Art, vermutete. Das Öl (Ausbeute 1,3 %) wurde bald fest, enthielt jedoch im Gegensatz zu dem erstuntersuchten Öl keine unter dem Siedepunkt des Guajols übergehenden Fraktionen; auch blieben die höher als Guajol siedenden Anteile flüssig und erschwerten so dessen Herausarbeiten. Trotz der Unterschiede hält Eyken beide Öle für identisch und führt die Abweichungen darauf zurück, daß das eine Öl mehrere Jahre gelagert hatte, das andere aber ein frisches Destillat war.

Dasselbe Holz ist später von W. G. Boorsma[3]) untersucht worden. Es zeigte die gewöhnliche Struktur eines *Juniperus*-Holzes, doch fehlt eine nähere Kenntnis seiner Abstammung. Das durch Destillation mit Wasserdampf von Öl befreite Holz lieferte durch Extraktion mit Äther 5 % einer mit aromatischem Rauch brennenden, amorphen Masse.

[1]) Mit „*Kaju garu*" wird auch das Holz von *Gonostylus Miquelianus* oder *Aquilaria Moskowskii* bezeichnet. Nach de Clercq (Nieuw plantkundig woordenboek voor Nederlandsch Indië, Amsterdam 1909, S. 170) ist „*Kajoe gaharoe*" der malaiische Namen für *Aquilaria malaccensis* Lam. (*Kajoe* = Holz). Das Holz wird von den Eingeborenen mit oder ohne Zusatz von Weihrauch verbrannt. Für *Aquilaria malaccensis* gibt es noch viele andere Bezeichnungen, die aber anscheinend auch vielfach für *Gonostylus Miquelianus* benutzt werden.

[2]) Recueil trav. chim. des P.-B. **25** (1906), 40, 44; Chem. Zentralbl. **1906**, I. 841.

[3]) Bulletin du Département de l'Agriculture aux Indes Néerlandaises (Pharmacologie III.) **1907**, Nr. 7, S. 37.

Ein anderes, von *Juniperus*-Arten oder anderen Coniferen stammendes Riechholz ist das „*Kaju kasturi*“[1]). Der Kern ist rötlich bis dunkelrot, das äußere Holz weiß. Bei der Destillation lieferte das rote Holz ein hellgelbes Öl von guajolartigem Geruch, das Boorsma aber nicht zur Kristallisation bringen konnte, weshalb er es für guajolfrei hält.

Familie: PANDANACEAE.

174. Pandanusöl.

In Indien, Arabien und Persien werden die Blüten von *Pandanus odoratissimus* L. wegen ihres Wohlgeruchs und ihrer vermeintlichen medizinischen Wirksamkeit hoch geschätzt[2]). Die mohammedanischen Ärzte wenden eine wäßrige Abkochung der zerstoßenen Stengel gegen verschiedene Krankheiten an. Bei den Hindus gilt das wäßrige Destillat der Blüten als Schutzmittel gegen die Pocken. Soll das destillierte Wasser als Parfüm verwendet werden, so wird es auch mit Rosenwasser unter Zusatz von Sandelholzöl dargestellt. Ein durch Mazeration der Blüten mit Sesamöl hergestelltes wohlriechendes Öl ist ebenfalls viel in Gebrauch.

Das ätherische Öl hat nach Holmes[3]) einen sehr angenehmen, ausgesprochen honigartigen Geruch. Über die sonstigen Eigenschaften des Öls ist nichts bekannt.

Familie: GRAMINEAE.

Cymbopogonöle (Andropogonöle).

175. Palmarosaöl.

Oleum Palmarosae seu Geranii Indicum. — Essence de Géranium des Indes. Oil of Palmarosa. — Oil of East Indian Geranium.

Herkunft. Palmarosaöl, auch indisches Grasöl, Rusaöl, indisches oder türkisches Geraniumöl[4]) genannt, wird aus den oberirdischen Teilen des von O. Stapf[5]) *Cymbopogon Martini*

---

[1]) Nach de Clercq (*loc. cit.* S. 344) ist „*Kajoe kastoeri*“ die malaiische Bezeichnung für das Holz von *Xanthophyllum adenopodum* Miq. (*Polygalaceae*).

[2]) Dymock, Warden and Hooper, Pharmacographia indica. Bd. III, S. 535.

[3]) Pharmaceutical Journ. III. 10 (1880), 635.

[4]) Die unrichtige Bezeichnung „türkisches Geraniumöl“, die man jetzt ziemlich allgemein hat fallen lassen, stammt aus früherer Zeit, wo das Öl noch über Konstantinopel auf den europäischen Markt kam. Von Bombay aus ging es zu Schiff nach den Häfen des Roten Meeres und gelangte von diesen auf dem Landwege über Arabien nach Konstantinopel, wo es, auf besondere Weise präpariert, im großen Maßstabe zur Verfälschung des Rosenöls diente (siehe auch S. 298).

[5]) Kew Bull. 1906, 335.

Stapf genannten Rusa- oder Geraniumgrases gewonnen. Die zahlreichen Synonyma dieser Pflanze sind: *Cymbopogon Martinianus* Schult., *Andropogon Martini* Roxb., *A. pachnodes* Trin., *A. calamus aromaticus* Royle, *A. nardoides α* Nees, *A. schoenanthus* Flück. et Hanb., non L., *A. schoenanthus* var. *genuinus* Hack., *A. schoenanthus* var. *Martini* Hook. f. Der für das Gras gebräuchliche volkstümliche Name *„Rusa“ (Rusha, Rosha* oder *Roshish)* ist wahrscheinlich auf die im Herbst eintretende braunrote Färbung der Rispen zurückzuführen.

Cymbopogon Martini kommt in zwei Varietäten — in Indien *„Motia“* und *„Sofia“* genannt — vor, die morphologisch keine Unterschiede erkennen lassen, wenn man einzelne getrocknete Exemplare miteinander vergleicht (Stapf)[1], die sich aber nach J. H. Burkill[2]) im Freien an dem verschiedenen Habitus unterscheiden lassen. Die größten Verschiedenheiten dieser Abarten liegen in der Zusammensetzung ihrer ätherischen Öle, und zwar liefert Motia (= Perle, kostbar) das Palmarosaöl und Sofia (= minderwertig) das Gingergrasöl. Burkill hält es für angebracht, die beiden Varietäten als *Cymbopogon Martini* var. *motia* und *C. M.* var. *sofia* zu bezeichnen[3]).

Heute wird allgemein angenommen, daß lediglich der Standort (siehe später) entscheidet, ob die Pflanze Motia- oder Sofiagras liefert.

Das Rusagras findet sich nach Stapf von den Radschmahalbergen (am Knie des Ganges) bis zur afghanischen Grenze und von der subtropischen Zone des Himalaya bis zum zwölften Breitengrade, mit Ausnahme der Wüste und der Steppenregion vom Pandschab, der äußeren Abhänge der Westghats und augenscheinlich eines größeren Teils von Nord-Karnatik.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 50.

[2]) J. H. Burkill, First notes on *Cymbopogon Martini* Stapf. Journal of the Asiatic Society of Bengal, March 1909, Vol. V, No. 3 (N. S.); Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 85.

[3]) In einem Briefe vom 5. Mai 1927 des Herrn F. D. Ardagh (Forest Research Institute in Dehra Dun) an die Herren Volkart Brothers in Bombay, den mir diese in dankenswerter Weise zur Verfügung stellten, heißt es: „Die augenblickliche Lage bezüglich der beiden Formen ist die, daß eine botanische Unterscheidung zwischen beiden nicht möglich ist. Sie können bloß durch ihren Geruch unterschieden und deshalb nur als wirtschaftliche, aber nicht als botanische Varietäten angesehen werden.“

Nach Forsyth beginnt das Gras gegen Ende August zu knospen und blüht dann bis Ende Oktober. Während dieser Periode, und zwar zu Beginn der Blütezeit, muß die Destillation ausgeführt werden, da die Ausbeute an Öl später bedeutend zurückgeht und außerdem auch dessen Qualität minderwertig wird.

Das ätherische Öl findet sich hauptsächlich in den Blütenständen und Blättern; die Stengel enthalten davon nur ganz geringe Mengen.

Was die für jede der beiden Grasvarietäten günstigsten Vegetationsbedingungen anbetrifft, so kommt nach R. S. Pearson[1]) im Melghat-Gebirge Motia an offenen und heißen Abhängen in lichten Wäldern vor, Sofia in dichten und feuchten Waldungen. In den Taloda und Shahada Satpuras fand Pearson Motia an ziemlich heißen und steilen Abhängen. In den Pimpalner- und Nandurbar-Bergen von Khandesh, den Sinar- und Kalwan-Bergen des Nasik-Distriktes und in den Dohad- und Jhalod-Gebirgen der Panch Mahals wurde Sofia in den schattigen Schluchten und in niedern Lagen gefunden, also an Stellen, die eher sumpfig sind.

Motiagras wird selten dicht zusammenstehend — also große Strecken bedeckend — angetroffen, sondern meist in einzelnen Stöcken, ein bis zwei Fuß voneinander entfernt, während Sofia dicht zusammen wächst und oft große Flächen bedeckt.

Schon Burkill hatte festgestellt, daß Motia am besten auf trocknem Boden, also am Fuße der Berge, oder an mäßig hohen, nach Süden gelegenen, wenig bewaldeten Abhängen gedeiht. Sofia dagegen beansprucht Feuchtigkeit und wächst vorzugsweise da, wo diese durch reichliche Tau- und Nebelbildung gewährleistet ist. Sie bevorzugt höher gelegene, bewaldete Stellen bis zum Gipfel der Hügel, findet sich aber auch auf niedrigeren Abhängen mit Ausnahme der nach Süden gelegenen. Ein sehr günstiger Platz für Sofia sind die Teakbaumwälder (*Tectona grandis* L., ostind. Eiche), wo infolge schneller Wasserverdunstung in der Nacht eine starke Abkühlung der Luft und dadurch reichliche Taubildung stattfindet. Außerdem aber gilt für Motia wie Sofia in gleicher Weise, daß sie schließlich in jeder Höhenlage wachsen können, wenn die sonstigen Bedingungen vorteilhaft sind.

Über die Verteilung der beiden Gräser auf die einzelnen Gegenden konnte Burkill feststellen, daß Motia und Sofia, allerdings in verschiedener Höhenlage, gleichzeitig bei Asirgarh, Chandni und im Melghatgebiet vorkommen, während er in Deogaon und Belkhera, westlich und nordöstlich von Ellichpur, einem wichtigen Handelsplatz für Palmarosaöl, sowie in Dhamangaon fast ausschließlich Motia und erst weiter im Gebirge mehr und mehr Sofia antraf; anderseits fand er jenseits der Wasserscheide im Sipnatal bis zum Tapti hin nur Sofia.

[1]) Indian Forest Records 5, Teil 7; Indische Mercuur (1916), 787; Bericht von Schimmel & Co. 1917, 35.

Die Unterschiede zwischen Motia und Sofia wechseln mit der Gegend, je nachdem die eine oder andere Pflanze günstigere Entwicklungsverhältnisse vorfindet. Sie werden daher von den Grassammlern verschieden angegeben. Beispielsweise ist Motia in der Gegend von Asirgarh und Chandni von geraderem und höherem Wuchse (6 bis 8 Fuß) als Sofia (3 bis 4 Fuß), das hier außerdem dichte, büschelige Ähren trägt. Im Melghatgebiet ist dagegen Sofia die größere Grasart. Mit der Höhe nimmt die Breite ihrer Blätter und die Intensität der Farbe zu. Charakteristisch für Sofia ist, daß es im Gegensatz zu Motia zahlreiche wurzelständige Blätter hat. Auch zeigte sich, daß Sofiablätter mit den Blattscheiden einen andern Winkel bilden als Motiablätter. Von Interesse ist auch die Beobachtung Burkills, daß an verschiedenen Orten Gräser vorkamen, die weder Motia noch Sofia waren und die er als Kreuzungsformen anspricht. Er hält es aber für verfrüht, darüber jetzt schon Endgültiges zu sagen, bevor das Studium von *C. Martini*, wovon voraussichtlich noch andere Varietäten vorkommen, abgeschlossen ist.

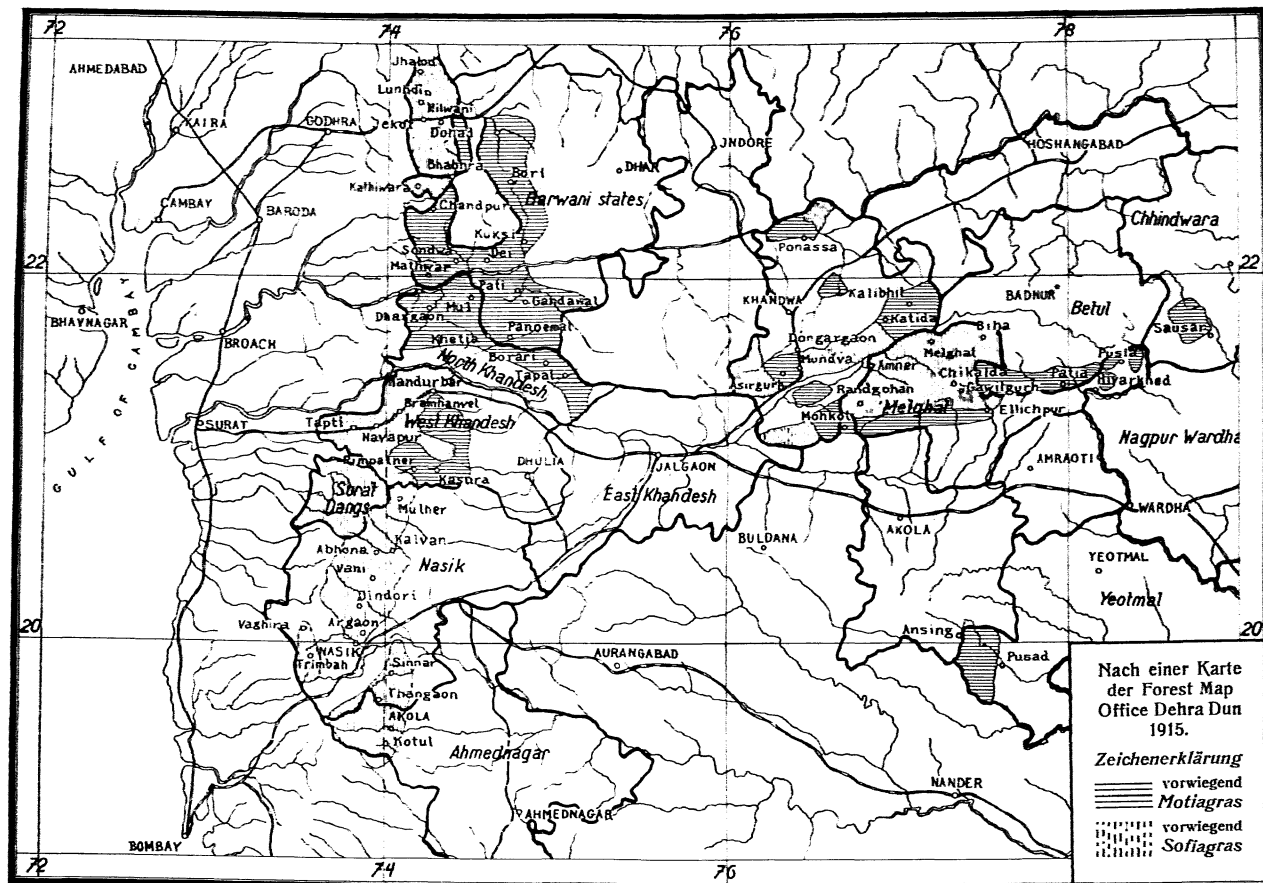
Gewinnung[1]. Obwohl das Gras, wie bereits erwähnt, außerordentlich verbreitet ist, so wächst es doch nur in einzelnen Gebieten dicht genug, um seine Verwendung zur Destillation zu ermöglichen. Es sind dies, wie aus den beigegebenen Karten ersichtlich ist, Nord-, Ost- und West-Khandesh, Nord- und Süd-Nasik und Panch Mahals (Shahada, Taloda und Pimpalner). Während diese Distrikte in den früheren Jahren die Hauptmenge des Öls lieferten, kommt dieses heute in erster Linie von dem gewaltigen, bis auf 1500 m ansteigenden Plateau der Melghat-Berge.

In den letzten Jahren sind von Puran Singh im Forest Research Institute Dehra Dun Versuche mit dem Anbau von Motia-Gras gemacht worden, die günstig ausgefallen sind. Es zeigte sich nach mehreren Jahren auch keine Degeneration der Pflanzen. Ob sich aber der Anbau lohnen wird, ist fraglich.

Die Ölgewinnung wird auch heute noch im großen und ganzen in derselben Weise ausgeführt wie vor 100 Jahren. Über den Betrieb der Öldestillation im Distrikt Amraoti macht J. H. Burkill[2] interessante, auf eigenen Beobachtungen beruhende Angaben. In der Nähe von Ellichpur werden die Forstländereien, auf denen *Cymbopogon Martini* var. *motia* wächst, an wohlhabende Persönlichkeiten, meist Mohammedaner, verpachtet. Das Land wird von diesen stückweise an Leute weiterverpachtet, die mit den Destillationsgeräten in bestimmte Täler des Melghatgebietes

---

[1] Vgl. David Hooper, Chemist and Druggist 70 (1907), 207, sowie G. Watt, The commercial products of India. London 1908, S. 452.

[2] Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 83.

Verbreitung des Rusagrases in Britisch-Vorderindien.

ziehen und dort Dorfleute anwerben, die teils zu einem bestimmten Lohnsatz für 100 eingebrachter Bündel die Grasspitzen einsammeln, teils ihnen im Freien am Ufer der Bäche bei der Errichtung der Destillationsan age behilflich sind. Zuerst wird eine Anzahl von Öfen in einer Reihe aus Steinen aufgebaut und in diesen Blasen (teils eiserne, teils kupferne) aufgestellt, meist 3 bis 4 in einer Reihe. Die Kupferblasen sind gewöhnlich etwas kleiner als die eisernen und von bauchig-runder Form; die eisernen sind zylindrisch und zusammengenietet und haben etwa 2 1/2 Fuß im Durchmesser. Oben gehen sie schwach konisch zu; durch die Mitte des Deckels führt ein im Winkel zusammengesetztes Bambusrohr für das entweichende Destillat. Die einmal auf die Feuerung aufgesetzte Blase wird niemals heruntergenommen. Durch das Winkelstück des Bambusrohres, das von Anfang bis zum Ende mit Schnur umwickelt ist und in seinem längeren Teil etwa 6 Fuß mißt, ist ein Dorn aus Bambus getrieben. Die Vorlagen sind für gewöhnlich langhalsige, meist kupferne Behälter, deren Boden mehr als 1 Fuß im Durchmesser hat und deren Höhe (ohne Hals) ihre Weite übertrifft. Manche Vorlagen sind ohne Hals; die Öffnung ist dann durch das mit einem Tuchlappen umwickelte Bambusrohr verschlossen. Sie werden bis an den Hals in fließendes Wasser gestellt, in der Weise, daß in den Bach (der meist zur Erhöhung des Wasserstandes unterhalb abgedämmt wird) ein hölzernes Rahmenwerk eingebaut wird, in dessen Zwischenräume die Vorlagen eingesetzt werden, wo sie mit Hilfe von zwei zu beiden Seiten des Halses festgeknüpften, unter den Querbalken des Gerüstes angebrachten Pflöcken festgehalten werden. Steine, die rund um die Vorlagen aufgelegt werden, sorgen weiter für vollständige Umspülung mit fließendem Wasser.

Die Arbeitsweise ist wie folgt: Angenommen, die Blase sei gerade von einer Füllung entleert worden und stünde offen, ohne Deckel, mit ausgelöschtem Feuer. Auf dem Steinbau um die Feuerung steht ein Arbeiter, der die Höhe des in der Blase befindlichen Wassers mit einem Stabe mißt. Das Wasser ist braun gefärbt und enthält von den früheren Füllungen her beträchtliche Mengen von Tannin. Der Arbeiter gibt in die Blase so viel frisches Wasser, daß (bei einer großen Blase) die Höhe 10 bis 12 Zoll beträgt, und packt dann das Gras hinein, wobei

er durch Festtreten möglichst viel Material hineinzuschaffen sucht. Die Blasen sind verschieden groß; die größeren unter ihnen fassen etwa 200 Bündel Gras (je zu ungefähr 300 Stengeln), die kleineren fassen halb so viel. Nunmehr werden der Deckel aufgesetzt und die Fugen mit einem Kleister aus Udidmehl (*Phaseolus mungo* L.) und einer Lehmpackung verschmiert. Das Bambusrohr wird in die Öffnung des Deckels eingesetzt

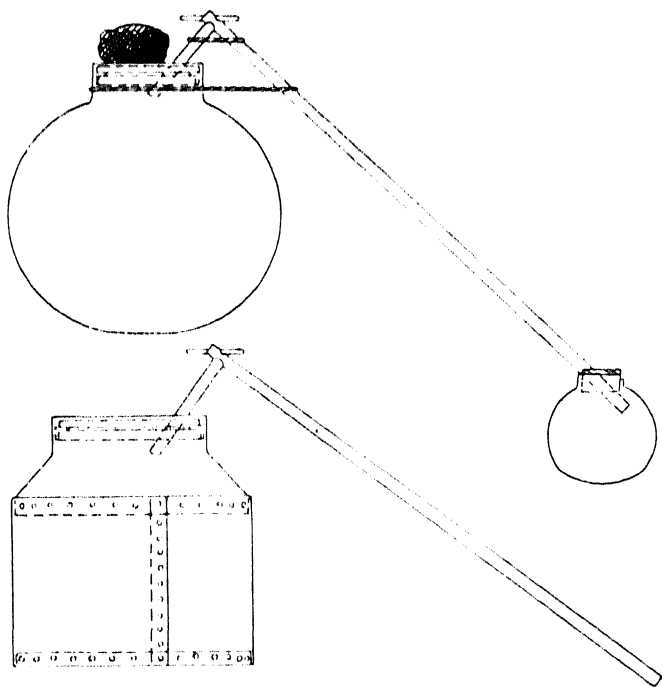



Fig. 17.
Kupferne (oben) und eiserne (unten) Destillierblase für Palmarosaöl.

und in gleicher Weise verkittet. Sodann wird das Feuer unter der Blase entzündet, der Blaseninhalt zum Kochen gebracht und 2 bis 3 Stunden im Kochen gehalten; je nach den Abmachungen zwischen dem Besitzer und seinen Leuten werden in 24 Stunden 5 bis 6 Füllungen destilliert. Das Bambusrohr taucht etwa 6 Zoll tief in die Vorlagen ein. Nach einiger Zeit gibt der Dampf beim Durchstreichen durch die zunehmende Menge des Destillats einen von den Arbeitern als „tit-tit" be-

zeichneten Ton von sich; mit der Zeit wird der Ton tiefer, und wenn das Geräusch etwa wie „bul-bul" klingt, wissen sie, daß die Destillation beendigt werden kann. Sie entfernen das Feuer, gießen kaltes Wasser auf die Blase, heben das Bambusrohr und den Deckel heraus und nehmen die Vorlage aus dem Wasser. Während einige Leute das ausdestillierte Gras aus der Blase schaffen, schöpft der Besitzer mit einem Löffel das Öl aus der Vorlage und scheidet es mit Hilfe eines Blechtrichters von etwa mitgeschöpftem Wasser. Bei einigen Destillationen wird zur Klärung des Öls Limettensaft verwendet.

Aus 3 großen Blasen erhält man etwa 1½ Pints (rund 0,85 l) Öl, das beim Stehen gewöhnlich einen Niederschlag von Kupfersalzen abscheidet. Alles Öl jeder kleinen Anlage wird miteinander gemischt und dem nächsten Handelsplatze zugeführt.

Alle paar Tage wird in die Blasen etwa ½ Pfund Kochsalz gegeben.

Die Abbildungen[1]) in Fig. 18 und 19 sowie das bunte Bild zeigen die in dem westlich von Amraoti gelegenen Bezirk Khandesh[2]) gebräuchlichen Destillationsanlagen. Es ist dort üblich, ein Dach über den Blasen zu errichten und ein großes Stück Holz als Verschluß zu benutzen. Die Arbeitsweise ist dieselbe wie die oben beschriebene; während aber in Amraoti öfters etwas Kochsalz in die Blasen getan wird, geschieht das in Khandesh nur sehr selten, außerdem erstreckt sich hier die Destillationsperiode auf einen längeren Zeitraum. Destilliert wird in Khandesh sowohl Palmarosa- als auch Gingergras, ersteres in den niedriger gelegenen Gegenden, letzteres auf dem Akrani-Plateau. In den mittleren Höhenlagen wird gewechselt; zunächst destilliert man das verfügbare Palmarosagras, dann das Gingergras.

Bis zum Jahre 1917 wurde das gesamte Palmarosaöl des Handels in diesen primitiven Destillieranlagen gewonnen. Im Jahre 1915 stellte Pearson[3]) Versuche mit der Wasserdampfdestillation an, bei der um 20 bis 100 % höhere Ausbeuten

[1]) Die Bilder Fig. 18, 19 und 20 sind nach Photographien hergestellt, die ich Herrn B. Shrivasta — durch Vermittlung von Gebrüder Volkart — verdanke.

[2]) Eine Beschreibung der Öldestillation in Khandesh findet sich in der Pharmacographia indica von Dymock, Warden und Hooper. Band III, S. 558; vgl. Arch. der Pharm. 234 (1896), 321.

[3]) Anm. 1; S. 287.

Fig. 18.
Destillation von Palmarosaöl in Vorderindien.

erzielt werden. Trotzdem hat sich diese Destillationsart nicht durchsetzen können, so daß heute noch allgemein nach der alten Methode destilliert wird. Eine Wasserdampf-Destillationsanlage, deren Einrichtung ohne weiteres verständlich ist, ist in Fig. 20 abgebildet.

Nach einem Bericht von den Seychellen[1]) gaben dortige Palmarosagras-Anpflanzungen ermutigende Resultate. Die Varietät *Cymbopogon Martini* Stapf „*motia*" gedieh besser als die das Gingergrasöl liefernde Varietät „*sofia*", und zwar am besten auf feuchtem und fruchtbarem Boden.

Auch auf Java sind Versuche mit der Anpflanzung des Palmarosa-Grases gemacht worden. Die Konstanten von dort gewonnenen Ölen sind unter „Eigenschaften" beschrieben.

Eigenschaften. Palmarosaöl ist farblos oder hellgelb, bisweilen auch von Kupfer grün gefärbt, und hat einen angenehmen, an Rosen erinnernden Geruch. Beim Verdunsten auf Papier tritt nach etwa 2 Tagen ein maiglöckchenartiger Duft auf, der vielleicht auf die Gegenwart von Farnesol zurückzuführen ist. Das spez. Gewicht beträgt 0,887 bis 0,90. Das optische Verhalten ist wechselnd, indem ein Teil der Öle schwach nach rechts, ein andrer schwach nach links dreht oder inaktiv ist. α_D von $+6$ bis $-3°$, meist zwischen $+1$ und $-2°$; $n_{D20°}$ 1,472 bis 1,477; S. Z. 0,5 bis 3,0; E. Z. 12 bis 48; E. Z. nach Actlg. 226 bis 274, entsprechend 74,8 bis 94,8 % Gesamtgeraniol. In 1,5 bis 3 und mehr Teilen 70 %igen Alkohols löst sich das Öl klar auf; in ganz vereinzelten Fällen ist Opalescenz bis Trübung beobachtet worden. Öle mit höherem Geraniolgehalt lösen sich schon in 3 bis 5 Vol. 60 %igen Alkohols und mehr.

Die Eigenschaften mehrerer Ölmuster aus Java[2]) bewegten sich innerhalb der üblichen Grenzen: $d_{15°}$ 0,8906 bis 0,8920, α_D $+0°30'$ bis $+0°42'$, S. Z. 1,2 bis 1,8, E. Z. 37,5 bis 51,6, E. Z. nach Actlg. 272,7 bis 276,8, entsprechend 94,3 bis 96,0 % Gesamtgeraniol; löslich in 3 bis 3,5 Vol. und mehr 60 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung war in einigen Fällen ganz schwach opal. Der Geraniolgehalt zeigte eine Höhe, wie sie auch von den besten indischen Palmarosaölen nur ausnahmsweise erreicht wird; der Geruch der Javaöle ist aber weniger gut als der der indischen.

Von den Seychellen stammende Öle hatten nach einer Untersuchung im Imperial Institute[3]) in London folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,902 und 0,890,

[1]) Bull. Dépt. de l'Agric. et de la Pêche, Seychelles **1926**, Nr. 6; Bull. Imp. Inst. **24** (1926), 259.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 37.

[3]) Bull. Imp. Inst. **25** (1927), 112.

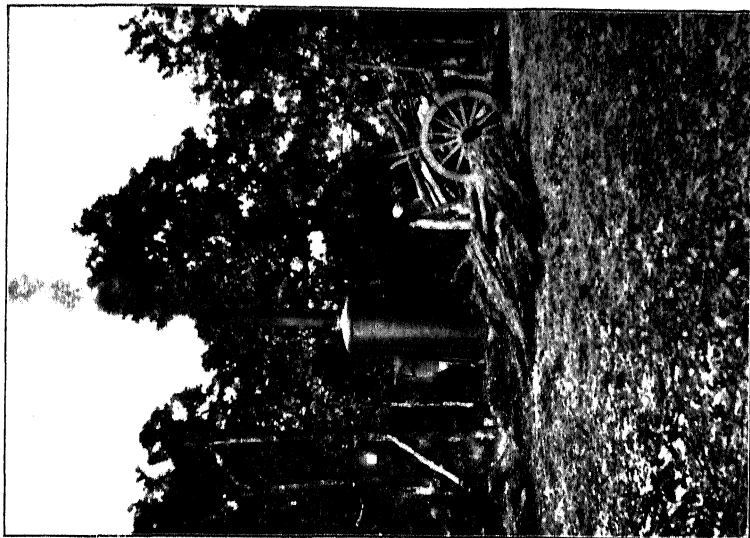



Fig. 19. Fig. 20.

Palmarosaöldestillation in Khandesh (Vorderindien).

α_D + 0,3 und 0°, $n_{D20°}$ 1,477 und 1,473, löslich in 1,6 Vol. und in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 4,2, E. Z. 54,6, E. Z. nach Actlg. 263,1 und 266,8, Gesamtalkohole (berechnet als Geraniol) 90,1 %. Demnach ähnelten die Konstanten denen der Handelsöle. Im Geruch waren die Seychellen-Öle weniger kräftig als indisches Palmarosaöl.

Zusammensetzung. Die älteren Angaben über die botanische Abstammung und die physikalischen Eigenschaften des Palmarosaöls sind so widersprechend, daß es zweifelhaft erscheinen muß, ob die einzelnen Autoren wirklich Palmarosaöl in den Händen hatten [1].

Die erste Untersuchung mit einwandfreiem Material führte O. Jacobsen [2]) aus. Er stellte fest, daß die Hauptmenge des Öls aus einem von 232 bis 233° siedenden Alkohol $C_{10}H_{18}O$, dem er den Namen Geraniol gab, besteht. Ferner entdeckte er die für die Reindarstellung des Geraniols so wertvoll gewordene Verbindung mit Chlorcalcium, die durch Wasser leicht wieder in ihre Bestandteile zerlegt werden kann. Semmler [3]) bestätigte später die Richtigkeit der Formel $C_{10}H_{18}O$ und erkannte die Zugehörigkeit des Geraniols zu den aliphatischen Verbindungen. Hiermit wurde das Geraniol der erste Repräsentant der neuen, für die ätherischen Öle wichtigen Körperklasse der aliphatischen Terpenalkohole.

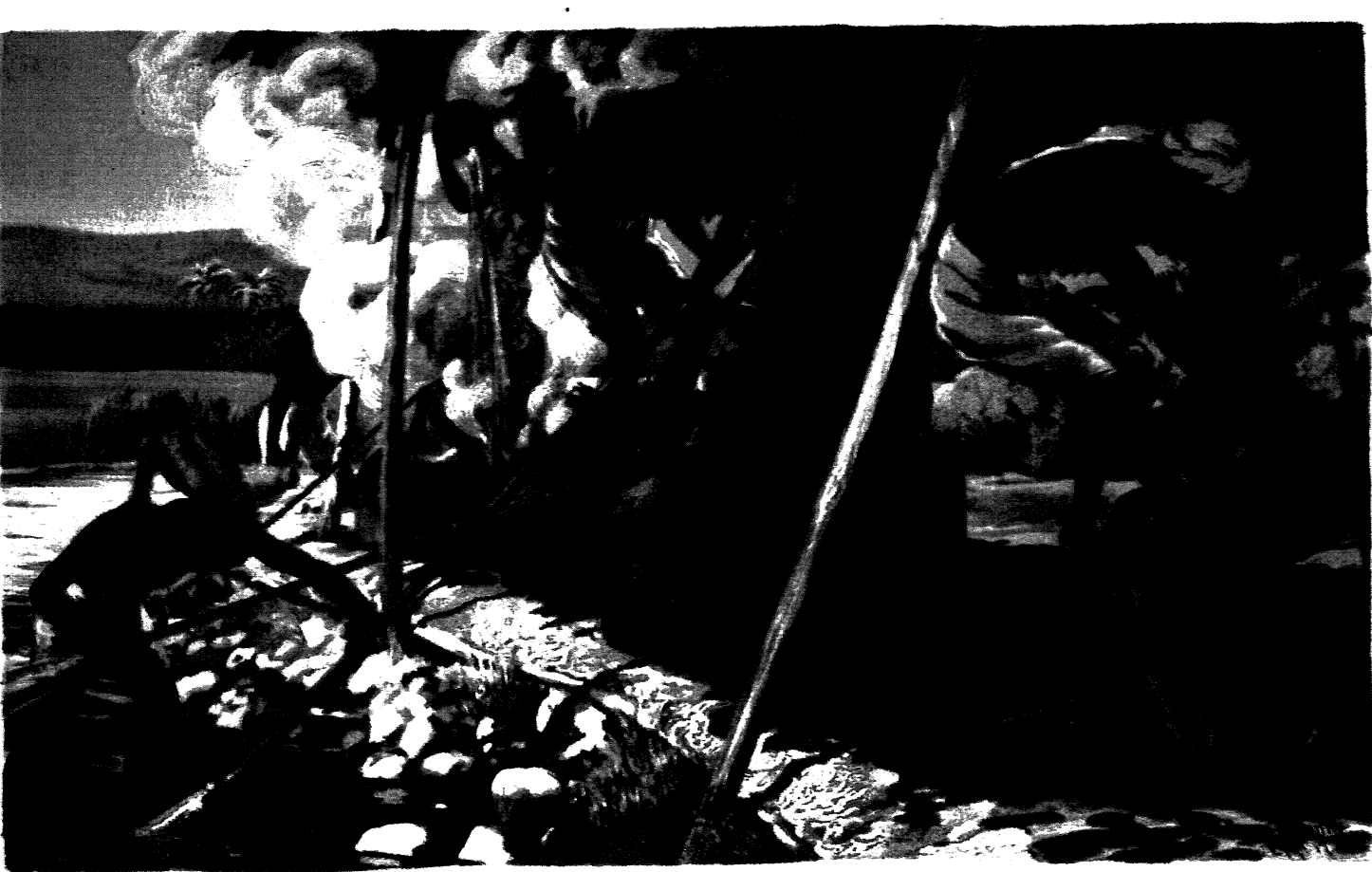
Die Menge des im Palmarosaöl enthaltenen Geraniols beträgt 75 bis 95 %. Hiervon sind der größte Teil frei und etwa 3 bis 13 % als Ester vorhanden, dessen saure Komponenten, wie von E. Gildemeister und K. Stephan [4]) durch die Analyse

[1]) J. Stenhouse [Liebigs Annalen 50 (1844), 157] berichtet über eine Untersuchung des ostindischen Grasöls von *Andropogon iwarancusa*, dessen Geruch dem Rosenöl, dessen Geschmack dem Citronenöl ähnlich war; bei der Destillation lieferte es einen bei 170° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$. Es kann wohl als ziemlich sicher angenommen werden, daß dieses Grasöl nicht Palmarosaöl, sondern Citronellöl von *Andropogon nardus* L. war, dessen Stammpflanze auch als *Andropogon iwarancusa* Roxb. bezeichnet wird. Citronellöl enthält nämlich ein bei 160° siedendes Terpen (Camphen), während im Palmarosaöl so niedrig siedende Bestandteile fehlen.

J. H. Gladstone [Journ. chem. Soc. 17 (1864), 1 ff.; Jahresb. f. Chemie 1863, 548] beschreibt ein indisches Geraniumöl vom spez. Gewicht 0,943 bei 21°, das er mit dem ostindischen Grasöl von *Andropogon iwarancusa* für identisch hielt. Was für ein Öl dies in Wirklichkeit gewesen ist, kann man aus den Angaben dieses Autors nicht ersehen.

[2]) Liebigs Annalen 157 (1871), 232.

[3]) Berl. Berichte 23 (1890), 1098.

[4]) Arch. der Pharm. 234 (1896), 328.

Destillation von Palmarosaöl in Vorderindien.

(Nach einem Aquarell aus der Riechstoffabteilung des Deutschen Museums in München. Stiftung der Firma Schimmel & Co.)

der Silbersalze festgestellt wurde, Essigsäure und n-Capronsäure zu etwa gleichen Teilen bilden.

Terpene enthält das Palmarosaöl nur sehr wenig, und zwar etwa 1 % Dipenten (Tetrabromid, Smp. 125°; Nitrolbenzylamin, Smp. 109 bis 110°). Von Methylheptenon (Semicarbazon, Smp. 135°)[1]) sind ebenfalls Spuren zugegen.

Außer Geraniol wollen Flatau und Labbé[2]) noch einen zweiten Alkohol, nämlich Citronellol gefunden haben. Wie Schimmel & Co.[3]) nachwiesen, ist diese Angabe jedoch unrichtig, ebenso wie die Behauptung derselben Autoren[4]), nach der im Palmarosaöl eine gesättigte Fettsäure $C_{14}H_{28}O_2$ vom Smp. 28° anwesend sein soll. Reines Palmarosaöl enthält aber nach den Untersuchungen von Schimmel & Co.[5]) keine derartige Säure, und es läßt sich der Befund der französischen Chemiker nur dadurch erklären, daß sie ein mit Kokosfett oder einem anderen fetten Öl verfälschtes Öl untersuchten. Die Säure $C_{14}H_{28}O_2$ ist also kein Bestandteil des Palmarosaöls, sondern des Verfälschungsmittels.

Nach Elze[6]) kommt im Palmarosaöl auch Farnesol (vgl. Bd. I, S. 487) vor.

Prüfung. Palmarosaöl kam früher vielfach verfälscht in den Handel. Von fremden Zusätzen sind gefunden worden: Gurjunbalsamöl, Cedernöl, Terpentinöl, Petroleum (Kerosin, Paraffinöl) und Kokosnußöl[7]). Sie alle verraten sich durch ihre Unlöslichkeit in 70 %igem Alkohol. Mit Kokosöl versetzte Öle werden in der Regel beim Einstellen in eine Kältemischung fest. Petroleum und Terpentinöl erniedrigen das spezifische Gewicht, während fettes Öl es erhöht. In zweifelhaften Fällen ist es ratsam, eine Acetylierung vorzunehmen. Öle von geringerem Gesamtgeraniolgehalt als 75 % sind zu beanstanden.

Eine Verfälschung mit Alkohol, im Verein mit einem andern

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 39.

[2]) Compt. rend. 126 (1898), 1725. — Bull. Soc. chim. III. 19 (1898), 633.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 67.

[4]) Compt. rend. 126 (1898), 1726.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 29.

[6]) Chem.-Ztg. 34 (1910), 857.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 22; April 1889, 20; Oktober 1890, 23; Oktober 1913, 77.

Zusatzmittel (Citronellölfraktion) ist von Schimmel & Co.[1]) beobachtet worden.

Produktion und Handel. Sitz des Handels und der Ausfuhr ist ausschließlich Bombay, von wo das Öl meistens nach Europa geht. Früher wurde es nach den Hafenplätzen des Roten Meeres gebracht und weiter über Land transportiert, in erster Linie über Kairo nach Konstantinopel und von dort nach Europa.

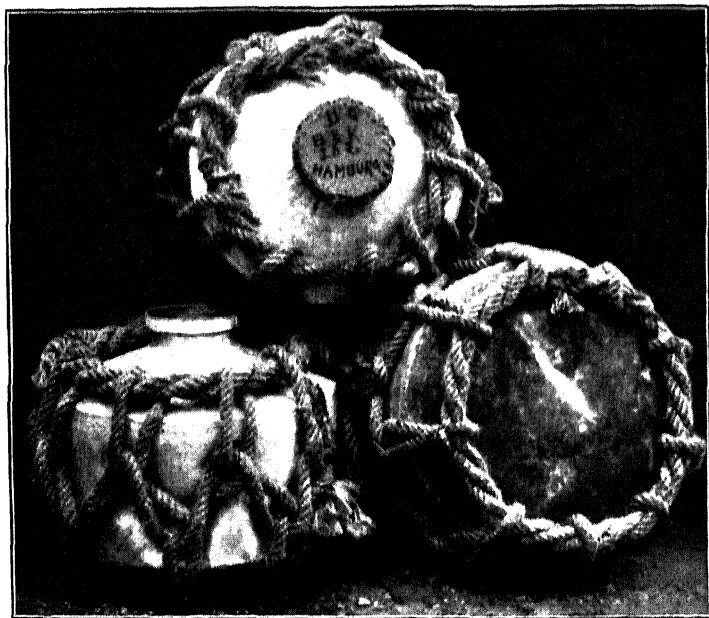



Fig. 21.

Kupferne Versandgefäße für Palmarosa- und Gingergrasöl.

Aus diesem Grunde wurde das Öl früher, ohne jede Berechtigung, „türkisches Geraniumöl" genannt. Gegenwärtig wird das Palmarosaöl von Bombay direkt nach Europa ausgeführt. In Bombay geschieht nach vorheriger Untersuchung durch die Großhandels-Firmen das Umfüllen in verzinnte kupferne „Ramièren" oder „Töpfe", früher von 75 und 125 lbs., jetzt meist von 250 lbs. Nettoinhalt, die mit starken Tauen umbunden und nicht weiter in Kisten verpackt werden (Fig. 21).

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 47.

Ausfuhr von Roshaöl (Palmarosa- und Gingergrasöl) aus Britisch-Indien während der Jahre 1901 bis 1913 nach dem Bericht der Handelskammer in Bombay[1]):

Jahr	Ausfuhr	Jahr	Ausfuhr
1901/1902 . . .	23460 lbs.	1907/1908 . . .	57750 lbs.
1902/1903 . . .	39580 „	1908/1909 . . .	145256 „
1903/1904 . . .	161950 „	1909/1910 . . .	52148 „
1904/1905 . . .	162990 „	1910/1911 . . .	59638 „
1905/1906 . . .	39950 „	1911/1912 . . .	136263 „
1906/1907 . . .	44331 „	1912/1913 . . .	81660 „

Im Durchschnitt . . . 83718 lbs.

Über die Ausfuhr seit dem Jahre 1920 gibt folgende Statistik Aufschluß[2]):

1920/21	6000 kg netto im Werte von	190000 RM.
1921/22	5000 „ „ „ „ „	120000 „
1922/23	7000 „ „ „ „ „	220000 „
1923/24	36000 „ „ „ „ „	970000 „
1924/25	26000 „ „ „ „ „	740000 „
1925/26	40000 „ „ „ „ „	1120000 „
1926/27	30000 „ „ „ „ „	490000 „

Die Hauptabnehmer für das Öl waren 1927 Großbritannien mit 9400, Deutschland mit 9711, Frankreich mit 4575, New York mit 10495, Hongkong mit 3640 lbs.

Die asiatischen Abnehmer, die das Öl hauptsächlich über die Häfen des Roten Meeres beziehen, erhalten meist minderwertige Sorten oder Mischungen von Palmarosa- mit Gingergrasöl. Ferner nehmen China und Japan jährlich ein kleines Quantum auf, und ein Teil der Produktion verbleibt in Indien, wo es von den Eingeborenen als Mittel gegen Rheumatismus verwendet wird.

176. Gingergrasöl.

Essence de Gingergrass. — Gingergrass Oil.

Herkunft und Gewinnung. Vor noch nicht allzulanger Zeit[3]) hielt man Gingergrasöl für eine geringe Sorte von Palmarosaöl, besonders da es in derselben Verpackung und ebenfalls von Bombay in den Handel kommt. Es war meist mit größeren

---

[1]) Nach Pearson, *loc. cit.*

[2]) Zander, Chem. Industrie 51 (1928), 257.

[3]) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle. I. Aufl., S. 366.

Mengen Terpentin- oder Mineralöl verfälscht, Zusätze, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol, besonders in verdünntem, zu erkennen gaben. Gelegentlich wurden aber auch Gingergrasöle beobachtet, die augenscheinlich nicht verfälscht waren, die sich in 70 %igem Alkohol klar auflösten und die einen von Palmarosaöl deutlich verschiedenen Geruch besaßen[1]. Bei der Untersuchung[2] eines derartigen Öls wurde eine von der des Palmarosaöls stark abweichende Zusammensetzung gefunden, so daß auch die Annahme, daß Gingergrasöl nur eine geringe Qualität des Palmarosaöls darstelle, nicht mehr aufrecht erhalten werden konnte. Den Bemühungen von J. H. Burkill ist es gelungen, die Frage nach der Herkunft des Gingergrasöls zu klären, indem er die aus den Varietäten von *Cymbopogon Martini* Stapf *„motia"* und *„sofia"* destillierten Öle an Schimmel & Co. einsandte, die das aus Sofia gewonnene Öl als Gingergrasöl, das aus Motia hergestellte als Palmarosaöl erkannten[3]. Damit war festgestellt, daß das Gingergrasöl von *Cymbopogon Martini* Stapf var. *sofia* abstammt. (Vgl. auch unter Palmarosaöl S. 285.)

Die Darstellung des Gingergrasöls ist genau dieselbe wie die des Palmarosaöls. Bei diesem Öl ist auch die Verbreitung der beiden Grasvarietäten ausführlich besprochen worden. Die Ausbeute betrug bei einem auf Java destillierten Öl 0,1 %[4].

Eigenschaften. Die Farbe des Gingergrasöls wechselt von hellgelb bis fast braun; einige Öle sind etwas grünlich. d_{15° 0,90 bis 0,953; $\alpha_D + 54$ bis -30°; n_{D20° 1,478 bis 1,493; S. Z. bis 6,2; E. Z. 8 bis 29 (in einem Falle wurde E. Z. 54,5 beobachtet[5]); E. Z. nach Actlg. 120 bis 200; meist löslich in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols, bei weiterem Alkoholzusatz oft Opalescenz bis Trübung; löslich in 0,5 bis 1,5 Vol. 80 %igen Alkohols u. m., wobei in ganz vereinzelten Fällen gleichfalls geringe Opalescenz eintritt.

Zwei aus Dehra Dun stammende Gingergrasöle wurden vom Imperial Institute zu London untersucht und hatten folgende Konstanten[6]: d_{15° 0,910 und 0,907, $\alpha_D - 15^\circ 48'$ und $-14^\circ 3'$, löslich in 2,1 Vol. und in 2 Vol. 70 %igen

[1]) E. Gildemeister u. K. Stephan, Arch. der Pharm. 234 (1896), 326.
[2]) H. Walbaum u. O. Hüthig, Journ. f. prakt. Chem. II. 71 (1905), 459.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 50.
[4]) Jaarb. dep. landb. in Ned.-Indië, Batavia 1910, 49.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 65.
[6]) Bull. Imp. Inst. 18 (1920), 343.

Alkohols bei 15° (bei weiterer Verdünnung bis zu 10 Vol. keine Trübung), S. Z. 2,3 und 1,5, E. Z. 25,7 und 19,8, E. Z. nach Actlg. 170,5 und 180,6. Die Öle rochen etwas nach Citral[1]), doch gab die Untersuchung mit Natriumbisulfit keine Abweichung von der Norm. Von diesem Reagens wurden von den vorliegenden Proben 12 und 11 %, von einem gewöhnlichen Handelsöl 10 % gebunden.

Ein weiteres Muster von Gingergrasöl aus den Vereinigten Provinzen Indiens hatte die Eigenschaften: d_{15° 0,936, $\alpha_D + 42,87^\circ$, n_{D20° 1,490, unlöslich in 70 %igem Alkohol, S. Z. 4,5, E. Z. 13,5, Gesamtalkohol (als Geraniol berechnet) 42,7 %.

Ein auf der Silhouette-Insel (Seychellen) aus Kulturen von indischem Samen gewonnenes Gingergrasöl hatte nach einer Untersuchung im Imperial Institute[2]) in London eine gelblichbraune Farbe, einen dem gewöhnlichen Gingergrasöl ähnelnden Geruch und folgende Konstanten: d_{15° 0,942, $\alpha_D + 25,0^\circ$, n_{D20° 1,492, löslich in 2,4 Vol. 70 %igen Alkohols bei 15°, S. Z. 3,4, E. Z. 10,4, E. Z. nach Actlg. 156,6, Gesamtalkohole (berechnet als Geraniol) 48,8 %.

Zusammensetzung. Unsre Kenntnis von der Zusammensetzung dieses Öls beruht auf einer von H. Walbaum und O. Hüthig im Laboratorium von Schimmel & Co.[3]) ausgeführten Untersuchung. Von Terpenen sind vorhanden: d-α-Phellandren[4]) (Nitrit, Smp. 120°), Dipenten (Tetrabromid, Smp. 125°; α-Dipentennitrolpiperidin, Smp. 153°) und d-Limonen (α-Limonennitrolpiperidin, Smp. 93°; α-Limonennitrolbenzylamin, Smp. 93°). In den zwischen 80 und 90° (6 mm) siedenden Fraktionen ist ein im Geruch an Heptylaldehyd und Citronellal erinnernder Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ vorhanden, dessen Eigenschaften und Derivate in Bd. I, S. 544 beschrieben sind. Seine Menge ist gering und wird auf nur 0,2 % geschätzt. Ein etwas höher als der Aldehyd siedender Bestandteil ist das durch sein Semicarbazon vom Smp. 153 bis 154° gekennzeichnete dl-Carvon.

Die Hauptmenge des Öls bilden, wie aus den hohen Acetylierungszahlen hervorgeht, alkoholische Verbindungen. Sie finden sich in den von 85 bis 95° (5 mm) siedenden Ölanteilen und bestehen aus einem Gemisch von Geraniol (Oxydation zu Citral; Diphenylurethan, Smp. 82°) und einem Dihydrocumin-

[1]) Der Geruch nach Citral läßt vermuten, daß man bei der Destillation nicht ganz einheitliche und einwandfreie Gräser verwendet hat.

[2]) Bull. Imp. Inst. **25** (1927), 113.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 52; Oktober **1904**, 41; April **1905**, 34; Walbaum u. Hüthig, Journ. f. prakt. Chem. II. **71** (1905), 459.

[4]) Phellandren war schon von Gildemeister und Stephan (Anm. 1, vorige Seite) aufgefunden worden.

alkohol[1]) (Eigenschaften und Derivate siehe Bd. I, S. 452), dessen Geruch gleichzeitig an Linalool und Terpineol erinnert, und der durch das bei 146 bis 147° schmelzende Dihydrocuminylnaphthylurethan[2]) gekennzeichnet werden kann.

Der aus Gingergrasöl gewonnene Dihydrocuminalkohol ist nach F. W. Semmler und B. Zaar[3]) identisch mit dem aus dem Perillaaldehyd darstellbaren Perillaalkohol.

Verfälschungen. Gingergrasöl, das jetzt vor der Ausfuhr von den großen Handelsfirmen in Bombay scharf kontrolliert wird, war früher ein so beliebtes Objekt für Fälscher, daß zeitweise reine Öle überhaupt nicht aufzutreiben waren. Die Öle wurden meist mit Terpentinöl[4]), Mineralöl oder Gurjunbalsamöl versetzt. Alle diese Zusätze verraten sich durch Verminderung der Löslichkeit, sowie durch Änderung der Dichte. Gurjunbalsamöl[5]) beeinflußt außerdem noch die optische Drehung sehr stark.

Ausfuhr. Wie aus den nachfolgenden Zahlen hervorgeht, ist die Ausfuhr von Gingergrasöl aus Britisch-Indien[6]) nicht sehr bedeutend.

1920/21	3300 kg netto.	Wert in 1000 RM.	60
1921/22	800 „ „	„ „ „ „	10
1922/23	400 „ „	„ „ „ „	10
1923/24	1500 „ „	„ „ „ „	25
1924/25	2100 „ „	„ „ „ „	25
1925/26	800 „ „	„ „ „ „	15
1926/27	2500 „ „	„ „ „ „	40

Lemongrasöle.

177. Ostindisches Lemongrasöl.

Malabar-, Travancore- oder Kotschin- (Cochin-) Lemongrasöl. Oleum Andropogonis citrati. — Essence de Lemongrass. — Essence de Verveine des Indes. — Oil of Lemongrass.

Herkunft und Gewinnung. Über die botanische Herkunft der das Lemongrasöl des Handels liefernden Pflanze hat lange Zeit eine weitgehende Unsicherheit und Verwirrung geherrscht, bis

---

[1]) Siehe auch Walbaum u. Hüthig, Chem.-Ztg. 1904, Nr. 95.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 33.

[3]) Berl. Berichte 44 (1911), 460.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1916, 32.

[5]) Ebenda April 1908, 53.

[6]) Chem. Industrie 51 (1928), 258.

durch die auf S. 285 erwähnten dankenswerten Arbeiten von O. Stapf[1]) Klarheit geschaffen worden ist. Es war seit längerer Zeit bekannt, daß sich die an der Malabarküste destillierten Öle von manchen anderen, z. B. den in Westindien, Brasilien, Ceylon, Java und vielen anderen Orten gewonnenen, durch ihre bessere Löslichkeit in 70 %igem Alkohol und häufig auch durch ihren höheren Citralgehalt unterschieden. Dies hat nach Stapf seinen Grund darin, daß beide Öle von verschiedenen Arten der Gattung *Cymbopogon* herrühren. Während das ostindische Öl, das Lemongrasöl des Handels, von *Cymbopogon flexuosus* Stapf abstammt, ist die Mutterpflanze der schwerlöslichen, sogenannten westindischen Öle *C. citratus* Stapf[2]).

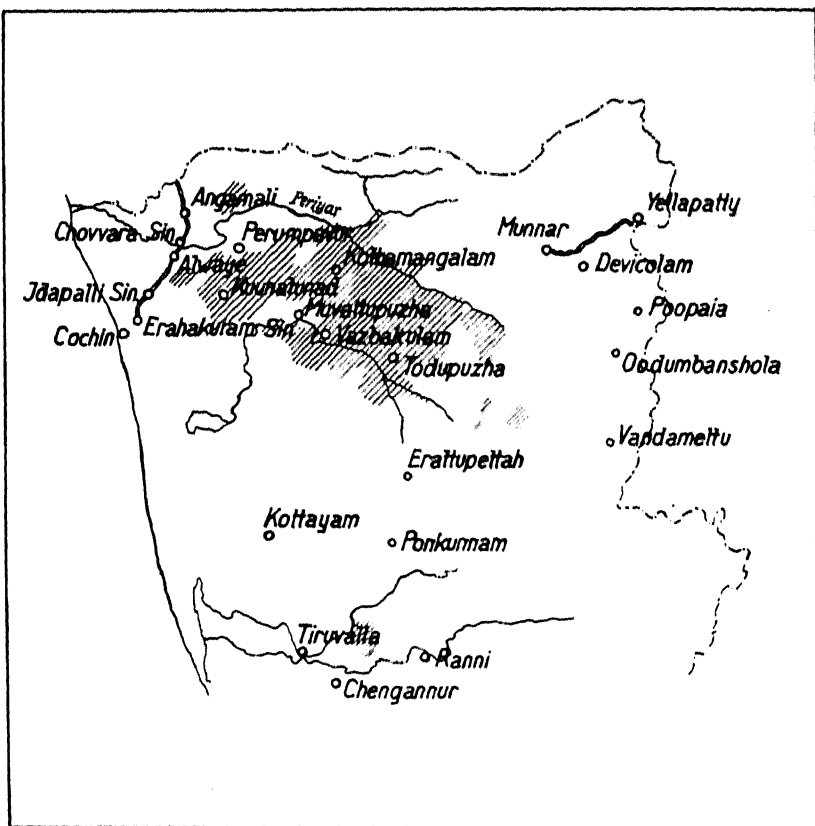
Cymbopogon flexuosus Stapf (*Andropogon flexuosus* Nees *ex* Steud.; *A. nardus* var. *flexuosus* Hack.), Malabar- oder Kotschingras, ist in Travancore verbreitet, und zwar kam es früher dort nur wild vor. Erst in den Jahren 1907/1908 sind dort größere Strecken mit dem Grase bepflanzt worden, als die wildwachsenden Pflanzen dem gesteigerten Ölbedarf nicht mehr genügen konnten[3]). Da das Gras[4]) ziemlich viel Feuchtigkeit nötig hat, jedoch an Orten, wo das Regenwasser stehen bleibt, nicht gut gedeiht, so findet man die Kulturen meistens auf den

[1]) Kew Bull. 1906, 297.

[2]) Durch Versuche, die J. F. Jowitt in Bandarawela (Ceylon) mit dem Anbau dieser beiden Lemongrasarten gemacht hat, ist die Stapfsche Annahme auch experimentell bestätigt worden. Die von Jowitt aus den kultivierten Gräsern gewonnenen Öle wurden im Imperial Institute in London von S. S. Pickles (Circulars and Agricultural Journal of the Royal Botanic Gardens, Ceylon. Bd. V, Nr. 12, November 1910, 137. Vgl. auch Bull. Imp. Inst. 8 [1910], 144) untersucht, und das zugehörige Pflanzenmaterial wurde von Stapf nochmals genau auf seine botanische Identität hin geprüft. Es ergab sich, daß die Destillate von *C. citratus* selbst in 10 Vol. 90 %igen Alkohols nicht klar löslich waren, während *C. flexuosus* ein in 2,2 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols lösliches Öl geliefert hatte.

[3]) Vgl. auch D. Hooper, Chemist and Druggist **70** (1907), 208.

[4]) Die folgende Beschreibung ist von Herrn Werner Reinhart, in Firma Gebr. Volkart in Winterthur, der eine Reise in die Distrikte der Lemongrasöl-Industrie machte, der Firma Schimmel & Co. freundlichst zur Verfügung gestellt worden. (Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 63.) Soweit diese Angaben mit den heutigen Verhältnissen nicht mehr übereinstimmten, sind sie von den Herren Gebrüder Volkart dem Stande des Jahres 1927 entsprechend berichtigt und ergänzt worden. Auch die Fig. 22 und 23 sowie die umseitige Karte verdanke ich den genannten Herren.

niedrigen, den Ghats vorgelagerten Höhenzügen. Das für den Anbau des Grases und die Öldestillation wichtigste Gebiet ist das hügelige Land, das sich auf der linken Seite des Periyar-Flusses (Travancore) von Alwaye bis hinauf in die Todupusha- (oder Todupulai-) Distrikte erstreckt, wie aus der gezeichneten

Lemongrasdistrikte in Travancore (Vorderindien).
Nach Gebrüder Volkart in Winterthur.

Karte zu ersehen ist. Hier befinden sich die Marktplätze Kotamangalam, Muvattupuzha (Muvattupula), Vazhakulam und Todupulai, wo der Bauer sein Öl dem Mittelsmann verkauft. Dieser schießt gewöhnlich seinem Lieferanten am Anfang der Saison Geld vor, und er selbst wird von seinen Alwaye-Kunden finanziell unterstützt.

Destillation von Lemongrasöl in Vorderindien.

(Nach einem Aquarell aus der Riechstoffabteilung des Deutschen Museums in München. Stiftung der Firma Schimmel & Co.)

Das Öl wird in Flaschen oder Blechbüchsen nach der nächsten Eisenbahnstation Alwaye, dem Hauptmarktplatz gebracht (siehe Figur 22), wo die mit den Kotschin-Exporthäusern verkehrenden Händler ihren Sitz haben und die Ware auf Lager nehmen. Bevor man sie an die Exporteure verkauft, wird sie filtriert.

Fig. 22.
Bauer mit Lemongrasöl auf dem Wege zum Markt in Kotschin.

Die wenigen kleinen Anbaugebiete der südlichen Gegenden in der Nähe von Tiruvalla und Ajengo sind kaum mehr nennenswert, denn die Produktion nimmt dort wegen Mangel an Brennstoff und schlechter Beschaffenheit des Öls *(Cymbopogon citratus?)* immer mehr ab. Der Wynaad liefert ebenfalls jährlich nur noch einige wenige 100 kg Öl gleicher Qualität, das von einigen Händlern zum Mischen mit Kotschinöl gekauft wird.

Nach Berichten des Imperial Institute[1]) in London kommen in Madras eine rot- und eine weißstengelige Farbenvarietät des Grases vor, von denen die letztere als *Cymbopogon flexuosus* Stapf f. *albescens* bezeichnet wird. Über die Konstanten des Öls aus diesen beiden Formen siehe unter Eigenschaften auf S. 310.

Die Öldestillation beginnt kurz nach dem Einsetzen der Regenzeit, d. h. etwa Anfang Juli, und erstreckt sich je nach dem Verlauf des Monsuns, der dem Südwest-Monsun folgt, bis in den Januar hinein. Da der Nordost-Monsun an der Westküste

Fig. 23.
Destillationshütte für Lemongrasöl in Kotschin.

jedoch in der Regel sehr spärlich ausfällt und oft gänzlich ausbleibt, so muß die Destillation infolge der eintretenden Dürre gewöhnlich schon Anfang Januar beendigt werden. Die Kulturen oder das dürre Gras brennt man dann ab, da die Asche einen guten Dünger bildet. In den Niederungen, d. h. da, wo künstliche Bewässerung möglich ist, muß das Lemongras schon im Dezember dem Anbau von Winterprodukten (hauptsächlich Reis) weichen.

Eine Eingeborenen-Destillationsanlage, wie sie das bunte Bild und Fig. 23 zeigen, bleibt gewöhnlich das ganze Jahr an Ort und Stelle. Sie ist stets von einem auf Bambusstangen

---

[1]) Bull. Imp. Inst. 12 (1914), 222; 14 (1916), 381.

ruhenden Strohdach überdeckt. Ein Kupferzylinder von etwa 6 Fuß Höhe und 3 Fuß Durchmesser steht auf einer ca. 1 Fuß hohen, aus Steinen gebildeten Feuerung; sie besitzt keinen besonderen Rauchabzug, die Luft hat vielmehr von allen Seiten durch die lose in einem Kreise aufgestellten Steine Zutritt. Etwa auf halber Höhe hat der Zylinder eine seitliche, mit einem Deckel verschließbare Öffnung, durch die das Gras eingefüllt und entleert wird. Nach oben zu ist die Blase durch einen abhebbaren Helm verschlossen, von dem aus ein kupfernes Übersteigrohr in die Kühlschlange führt, die in einem etwa 6 Fuß hohen hölzernen Bottich ruht. Von einem Brunnen her wird Wasser durch eine Holzrinne in das Kühlfaß geleitet. Als Vorlage dient ein nach dem Prinzip der Florentiner Flasche konstruiertes Gefäß mit dem Unterschied, daß dieses ein niedriger, aber sehr weiter, oben unbedeckter Zylinder ist, wie Fig. 24 zeigt. Auf diese Weise wird eine große Oberfläche geschaffen, auf der sich das Öl ansammeln kann, das ab und zu mit einem Löffel abgeschöpft wird, während das gleichzeitig überdestillierende Wasser durch ein seitlich, nahe über dem Boden im spitzen Winkel abgehendes, aufwärts gerichtetes Rohr abfließt. Dieses aromatisierte Wasser wird nicht, wie sonst wohl üblich, zur Destillation neuer Grasmengen verwendet, sondern einfach ablaufen gelassen.

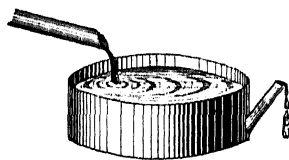



Fig. 24.

Zur Destillation werden die frisch eingesammelten Grasspitzen in kleinen Bündeln durch die seitliche Öffnung der Blase sowie von oben eingefüllt, bis zu $^{3}/_{4}$ der Höhe der Blase. Zu einer solchen Füllung bedarf es rund 1000 Bündel mit einem Gewicht von zusammen etwa 750 lbs. Dann wird bis zu $^{1}/_{4}$ der Höhe Wasser zugegeben (ungefähr 40 Gallonen). Nachdem die seitliche Öffnung verschlossen, der Helm aufgesetzt und alle Fugen gut mit Kuhmist verstrichen sind, wird Feuer unter der Blase angezündet. Die Destillation einer Füllung dauert 5 bis 6 Stunden und gibt eine Ausbeute von 1 bis $1^{1}/_{2}$ Flaschen zu 22 Unzen. Das Öl bleibt einige Zeit in den Flaschen, wo es sich von etwa mitgeschöpftem Wasser sowie von Niederschlägen (Kupfersalzen) trennen kann, und wird dann erst im Verschiffungshafen in verzinkte Eisentrommeln abgefüllt.

Nach einer Mitteilung des Department of Commerce in Washington[1]) destilliert man das Öl während des ganzen Jahres mit Ausnahme der trockenen Monate Februar, März und April, in denen nicht genügend Gras wächst. Gewöhnlich kann es 90 Tage nach der Aussaat zum ersten Male und dann, außer in der trockenen Zeit, aller 40 bis 50 Tage mindestens 10 Jahre lang geschnitten werden. Die Ölausbeute ist während der Monate Juni, Juli und August, in denen es am meisten regnet, geringer als in der mittelfeuchten Jahreszeit.

Aus in Dehra Dun, im nördlichen Vorderindien, gewachsenem Lemongras erhielt Puran Singh[2]) 0,52 % Öl, berechnet auf frisches, und 2 % Öl, berechnet auf trocknes Kraut. Weitere Angaben über Ölausbeuten siehe unten und S. 309.

Versuche, Lemongras in anderen Ländern anzubauen, sind meist mit der weniger gut geeigneten Grasart *Cymbopogon citratus* Stapf (siehe S. 317) ausgeführt worden, von der das minderwertige westindische Öl stammt, seltener mit dem wertvolleren Grase.

So haben sich nach F. Watts und H. A. Tempany[3]) die botanischen Stationen auf den Leeward-Inseln mit Kulturversuchen des echten Kotschingrases von *Cymbopogon flexuosus* beschäftigt, um die Gewinnung eines dem Malabaröl in jeder Beziehung gleichwertigen Lemongrasöls zu ermöglichen. Das Gras gedeiht dort gut, und wenn vier Probedestillate aus auf Antigua und Montserrat gebautem Kotschingras noch nicht den erwünschten höheren Citralgehalt hatten (sie enthielten 53, 63, 64 und 68 %), so bringen das Watts und Tempany mit dem noch nicht genügenden Reifezustand der Gräser in Verbindung, da Versuche an „westindischem" Gras gezeigt haben, daß mit der Reife sowohl die Ausbeute an Öl als auch dessen Citralgehalt zunehmen. 72,5 kg eines auf Antigua gebauten, drei Monate alten Grases gaben bei der Destillation 139 ccm Öl mit 58 % Citral, während die gleiche Menge eines 1 Jahr alten Grases 206 ccm Öl mit 69 % Citral lieferte. Es sollen durch weitere Versuche die für die Ernte von Kotschingras günstigsten Bedingungen festgestellt werden. Aus den bisherigen Resultaten der botanischen Versuchsstation ergibt sich, daß im Jahre 2 bis 3 Schnitte vorgenommen werden können, und daß jeder Schnitt von einem Acker etwa 6000 bis 8000 lbs. Gras gibt. Die Ausbeute wurde zu 0,2 bis 0,26 % ermittelt.

Gleiche Versuche hatten auf Barbados[4]) zu sehr günstigen Ergebnissen geführt; ein vom dortigen Regierungslaboratorium aus Kotschinsamen gezogenes Lemongras lieferte ein leicht lösliches, sehr citralreiches Öl.

---

[1]) World trade notes on chemicals and allied products 1 (1927), Nr. 39, S. 5.

[2]) Board of Scientific Advice for India 1911—1912, S. 31.

[3]) West Indian Bulletin 9 (1908), 267; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 59.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 76.

S. C. Hood[1]) läßt über die Möglichkeit der Erzeugung von Lemongrasöl in den Vereinigten Staaten die Frage, ob es tatsächlich zwei Arten des Grases (nämlich *C. flexuosus* und *C. citratus*) gibt, unentschieden, nimmt aber zahlreiche Lokalabweichungen von *Cymbopogon citratus* an. Das „Bureau of Plant Industry" hat mit 13 Varietäten von acht verschiedenen Herkunftsorten Kulturversuche angestellt. Die besten Erfolge wurden auf gut drainiertem, sandigem Lehmboden erzielt, die Pflanze wächst aber auch gut auf leichtem Sandboden, wie in den hochgelegenen Kieferdistrikten der Halbinsel Florida.

Das Gras erzeugt dort keine Samen, nur gelegentlich bildet sich an alten vernachlässigten Pflanzen ein verkümmerter Blütenstand aus; die Vermehrung findet durch Teilung statt. Eine ausgewachsene Staude liefert 25 bis 50 Teilstücke, die vor der Pflanzung bis auf etwa 3 Zoll zurückgeschnitten werden müssen. Die Pflanzung geschieht im ersten Frühjahr in Reihen 18 Zoll voneinander entfernt bei einem Reihenabstand von 3 Fuß, und zwar am besten kurz nach einem Regen.

Die Düngungsversuche deuten darauf hin, daß auf den sandigen Floridaböden das Lemongras mehr Kali verlangt als die meisten andern Gräser.

Vier oder fünf Monate nach der Pflanzung findet der erste Schnitt statt; die Pflanzen müssen dann etwa 2½ bis 3 Fuß hoch und 8 bis 10 Zoll breit sein. Im Frühherbst kann nochmals geschnitten werden. Im zweiten Jahr kann man dreimal ernten. Zur Ernte kann man Mähmaschinen verwenden, die so einzustellen sind, daß sie die Pflanzen 8 Zoll über der Erde abschneiden. Die Stengel brauchen nicht zu tief abgeschnitten zu werden, weil ihre unteren Teile nur wenig Öl enthalten. Die direkt über der Erde befindlichen Teile des Lemongrases sind aber am citralreichsten. Es wurden große Pflanzen in drei Teile zerlegt: der obere Teil enthielt 70 %, der mittlere 78 % und der untere 82 % Citral. Auch die Bodenfeuchtigkeit beeinflußt den Citralgehalt. So lieferte dieselbe aus Florida stammende Lemongrasvarietät auf trocknem, sandigem Boden Öl mit 75 % Citral, auf schwach feuchtem, sandigem Lehm Öl mit 68 % Citral und auf feuchtem Lehmboden in der Nähe eines Sees Öl mit 66 % Citral.

Beim zweiten Schnitt gewinnt man im allgemeinen mehr Öl als beim ersten; im ersten Jahr aber liefert der zweite Schnitt viel weniger Kraut und deshalb weniger Öl als der erste.

Das Trocknen des Krauts hat geringen Ölverlust zur Folge (Ölausbeute 0,37 % aus frischem, 0,31 % aus an der Sonne, 0,32 % aus auf künstlichem Weg getrocknetem Kraut, berechnet auf frisches; Citralgehalt, nach der Sulfitmethode bestimmt, 77, 78 und 79 %), der Citralgehalt des Öls bleibt derselbe, dagegen geht die Löslichkeit in Alkohol bei den Ölen aus trocknem Kraut während des Lagerns schneller zurück als bei den Ölen aus frischem Kraut.

Zur Destillation verwendet man die üblichen Blasen. Durch Zerkleinern des Krauts gelingt es, mehr Material in die Blase hineinzubringen, was aber die Destillation in keiner Weise erleichtert. Durch Destillation mit gespanntem Wasserdampf von etwa 10 Atm. Druck wird die Ölausbeute erhöht, die Farbe

[1]) Bureau of Plant Industry, U. S. Dept. of Agriculture, Bull. 442; Americ. Journ. Pharm. **89** (1917), 180.

aber wird dadurch dunkler und der Citralgehalt niedriger. Im Destillationswasser ist so wenig Öl enthalten (1,2 g pro Gallone), daß sich die Gewinnung dieser kleinen Menge nicht lohnt.

Vom Lemongras wurden verschiedene Formen kultiviert; sie gehörten dem westindischen, dem ostindischen und einem mexicanischen Typus an. Sowohl die Ausbeute als auch der Gehalt an Citral werden stark beeinflußt durch die Bodenbeschaffenheit. Die Öle waren alle anfangs gut löslich, nach einer Lagerzeit von etwa 3 Monaten aber hatten sie ihre Leichtlöslichkeit eingebüßt.

Zu einem Anbau des Lemongrases in Florida im großen scheinen diese Versuche nicht geführt zu haben.

Außer in Indien kultiviert man nach C. Chalot[1]) heute *Cymbopogon flexuosus* Stapf in größerem Maßstabe auch in Cochinchina. Ferner wurde diese Pflanze auf Martinique und Guadeloupe eingeführt. Auch auf Java finden sich Kulturen dieser Art. — Von den Seychellen wurden 1925 195 l Lemongrasöl, anscheinend ebenfalls von *Cymbopogon flexuosus*, ausgeführt.

Eigenschaften. Lemongrasöl hat, wie sein Name andeutet, einen intensiv citronenartigen Geruch und Geschmack. Es bildet eine rötlichgelbe bis braunrote, leichtbewegliche Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,899 bis 0,905; ausnahmsweise ist bei sonst guten Ölen eine Dichte bis hinunter zu 0,895 und hinauf bis zu 0,911 beobachtet worden. α_D + 1° 25′ bis — 5°; $n_{D20°}$ 1,483 bis 1,488; löslich in 1,5 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols; in vereinzelten Fällen trat geringe Opalescenz oder Trübung, meist infolge von Paraffinabscheidung, ein.

Auf S. 306 wurden die vom Imperial Institute untersuchten Öle der Farbvarietäten des Grases erwähnt, von deren Eigenschaften folgendes zu sagen ist.

Das Destillat aus weißstengeligem Gras war von gelber Farbe und erinnerte sowohl im Geruch als auch in seinen sonstigen Eigenschaften mehr an Citronellöl als an Lemongrasöl: $d_{15°}$ 0,909, α_D — 10° 50′, Aldehydgehalt (mit Bisulfit bestimmt) nur 9 %, löslich in 0,8 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols, bei 4 Vol. leichte Trübung; in 70 %igem war es nicht löslich. Über die Stammpflanze soll die botanische Untersuchung noch nähere Auskunft geben.

Das aus rotstengeligem Gras gewonnene Öl war rötlichbraun und besaß den typischen Lemongrasölgeruch; $d_{15°}$ 0,925; Aldehydgehalt (Bisulfitmethode) 71,5 %. Es gab mit 5 Vol. 70 %igen Alkohols keine klare Lösung, wohl aber mit 0,8 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols, doch trat bei Zusatz von 5 Vol. Lösungsmittel Trübung ein. Bei der Rektifikation mit Wasserdampf gingen 78,7 % des Öls über. Das Destillat enthielt 81 % Aldehyde und löste sich klar in 2,4 u. m. Vol. 70 %igen Alkohols. Der Rückstand bildete ein rötlichbraunes Öl von zäher Konsistenz. Das Imperial Institute zieht hieraus

[1]) L'Agronomie coloniale **16** (1927), 271.

den Schluß, daß die Unlöslichkeit des ursprünglichen Öls wahrscheinlich darin ihren Grund hat, daß zu lange destilliert worden ist, und daß dadurch weniger flüchtige und schlecht lösliche Bestandteile in das Öl hineingekommen sind. Ob auch diese Grasart botanisch genauer untersucht werden soll, ist nicht angegeben.

Maßgebend für die Güte eines Öls ist sein Gehalt an dem wichtigsten Bestandteil, dem Citral. Man bestimmt das Citral entweder nach der Bisulfitmethode (Bd. I, S. 739) oder nach der Sulfitmethode (Bd. I, S. 741). Nach der ersten werden außer dem Citral auch die andern Aldehyde des Lemongrasöls sowie ein Teil des Methylheptenons mitbestimmt. Man erhält deshalb dabei höhere Werte als nach der Sulfitmethode.

Der Aldehydgehalt von normalen Ölen beträgt 70 bis 85% nach der Bestimmung mit Bisulfit und 65 bis 80%, wenn man die Sulfitmethode anwendet. Bei Analysen oder bei Käufen mit garantiertem Gehalt ist daher stets anzugeben, nach welchem Verfahren der Aldehydgehalt festgestellt worden ist. Bestimmt man bei demselben Öl nach den beiden Methoden, so gibt die Bisulfitmethode um 2 bis 5,5% höhere Zahlen[1]).

Beim Lagern der Öle geht der Citralgehalt zurück[2]).

Bei einem Bourbonöl, das im Juli 1913 ein spezifisches Gewicht von 0,889 und einen Citralgehalt von 78% hatte, war im April 1916, also nach nahezu 3 Jahren, das spezifische Gewicht auf 0,895 gestiegen und der Citralgehalt auf 60% gesunken; die Abnahme an Citral betrug hier demnach 18%. Ein Öl der gleichen Sendung aus einem vorher nicht geöffneten Gefäß hatte im April 1916 d 0,892, Citralgehalt 68%. 2 Proben Cochin-Lemongrasöl zeigten beim Aufbewahren folgende Veränderung:

	Oktober 1912	April 1913	April 1916 Nr. I	April 1916 Nr. II
d	0,898	0,899	0,925	0,923
Citral . .	78%	74%	64%	60%

Bei einem feuchten Lemongrasöl war der Citralgehalt bereits nach 3 Monaten von 79 auf 68% zurückgegangen, während ein zweites Muster, das vorher sorgfältig getrocknet war, unter gleichen sonstigen Bedingungen eine wesentlich geringere Abnahme zeigte, nämlich von 79 auf 74%. Es ist hieraus der Schluß zu ziehen, daß es zur Konservierung des Lemongrasöls zweckmäßig ist, es nicht nur vor Licht und Luft geschützt aufzubewahren, sondern es vorher auch sorgfältig zu trocknen.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 76.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 65. — Umney u. Bunker, Perfum. Record 4 (1913), 38. — Parry, ebenda 40. — Ebenda 7 (1916), 95. — Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 67.

Zusammensetzung. Die chemische Zusammensetzung des Lemongrasöls war bis zum Jahre 1888 gänzlich unbekannt, als im Laboratorium von Schimmel & Co.[1]) von J. Bertram als Hauptbestandteil ein Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ entdeckt wurde, dem wegen seines kräftigen Citronengeruchs der Name Citral (Eigenschaften siehe Bd. I, S. 509) gegeben wurde. Drei Jahre später beschrieb F. D. Dodge[2]) denselben Körper als Citriodoraldehyd. Er hat den Aldehyd jedoch nicht in reinem Zustande in Händen gehabt, da er ihn als schwach rechtsdrehenden, bei 225° siedenden Körper beschreibt.

Da Barbier und Bouveault[3]) durch Einwirkung von Semicarbazid auf Lemongrasöl drei verschiedene Semicarbazone[4]) vom Smp. 171°, 160° und 135° erhielten, kamen sie zu der Annahme, daß das Citral des Lemongrasöls aus drei isomeren Aldehyden bestehe. Tiemann[5]) wies nach, daß das Semicarbazon vom Smp. 135° ein Gemenge der beiden anderen ist, was Bouveault[6]) später bestätigte; es handelte sich also nicht um isomere Aldehyde, sondern um isomere Semicarbazone.

Auch W. Stiehl[7]) nahm im Lemongrasöl drei verschiedene Aldehyde der Formel $C_{10}H_{16}O$ an, Citral (Geranial), Citriodoraldehyd und Allolemonal. Nach Schimmel & Co.[8]) entspricht dieser Citriodoraldehyd nach seiner Darstellungsweise dem Citral des Handels. Da aber dieses, wie Semmler[9]) seinerzeit gezeigt hat, identisch mit dem Geranial aus Geraniol ist, so sind auch Citral und Citriodoraldehyd Stiehls identische Körper. Doebner[10]) fand ferner, daß das von Stiehl herge-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1888, 17.

[2]) Americ. chem. Journ. **12** (1890), 553; Berl. Berichte **24** (1891), 90 Ref.; Chem. Zentralbl. **1891**, I. 88.

[3]) Compt. rend. **121** (1895), 1159.

[4]) Die Entstehung verschiedener Semicarbazone aus dem Citral wurde zuerst von Wallach beobachtet. Berl. Berichte **28** (1895), 1957; vergl. auch Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte **28** (1895), 2133 und Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 821.

[5]) Berl. Berichte **32** (1899), 115. — Chem.-Ztg. **22** (1898), 1086.

[6]) Bull. Soc. chim. III. **21** (1899), 419.

[7]) Journ. f. prakt. Chem. II. **58** (1898), 51; **59** (1899), 497.

[8]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1898**, 66.

[9]) Berl. Berichte **24** (1891), 203. — Vgl. auch ebenda **31** (1898), 3001.

[10]) Ebenda **31** (1898), 3195.

stellte „Allolemonal“ zu ungefähr gleichen Teilen aus Citral und nicht aldehydischen Körpern bestand.

Aus den Untersuchungen Tiemanns[1]), geht hervor, daß die Hauptmasse der Aldehyde des Lemongrasöls Citral ist. Seine ursprüngliche Ansicht von der Einheitlichkeit des Citrals mußte Tiemann dahin abändern, daß er zwei raumisomere Citrale, a und b (Bd. I, S. 511, 515), annahm, die sich leicht ineinander umwandeln.

Außer Citral enthält das Lemongrasöl vielleicht geringe Mengen von Citronellal[2]). Ferner haben Schimmel & Co.[3]) noch Spuren eines dem Citral isomeren Aldehyds $C_{10}H_{16}O$ (Sdp. 68° bei 6 mm; $d_{15°}$ 0,9081; $\alpha_D + 0° 50'$; $n_{D20°}$ 1,45641), dessen Semicarbazon bei 188 bis 189° schmilzt, nachgewiesen. Durch Oxydation mit feuchtem Silberoxyd wurde eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (Sdp. 130° bei 9 mm) erhalten. Ein weiterer aldehydischer Bestandteil des Lemongrasöls, der ebenfalls nur in geringer Menge vorhanden ist, ist n-Decylaldehyd (Semicarbazon, Smp. 102°), der bei der Oxydation in n-Caprinsäure übergeführt wurde[4]).

Im Vorlauf des Lemongrasöls fanden Barbier und Bouveault[5]) Methylheptenon, das aber nach ihrer Meinung verschieden war von dem von Wallach[6]) aus Cineolsäure erhaltenen Körper. Wie Schimmel & Co.[7]) nachwiesen, ist aber das aus dem Lemongrasöl isolierte Methylheptenon mit dem von Wallach und von Tiemann und Semmler[8]) beschriebenen Keton identisch.

Der dem Citral zugehörige Alkohol Geraniol[8]) (Diphenylurethan, Smp. 82°) ist in den höchst siedenden Anteilen des Öls teils frei, teils als Ester enthalten und durch seine Chlorcalciumverbindung abgeschieden worden.

---

[1]) Berl. Berichte 31 (1898), 3278, 3297, 3324; 32 (1899), 107, 115; 33 (1900), 877.

[2]) Doebner, Berl. Berichte 31 (1898), 1891.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 42.

[4]) Ebenda 43.

[5]) Compt. rend. 118 (1894), 983.

[6]) Liebigs Annalen 258 (1890), 319 ff.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 32. Vergl. auch Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 28 (1895), 2126, Anm.

[8]) Berl. Berichte 26 (1893), 2721.

Als wahrscheinlich kann die Gegenwart von Linalool[1]) in den Anteilen vom Sdp. 198 bis 200° angesehen werden.

Ein Terpen vom Sdp. 175° (α_D — 5° 48′), das ein flüssiges Bromid bildete, aus dem sich kleine Mengen fester Substanz vom Smp. 85° ausschieden, ist von Barbier und Bouveault in einigen Ölen beobachtet worden, in anderen wieder nicht und ist wahrscheinlich nur durch Verfälschung in das Lemongrasöl hineingekommen.

Nach Stiehl[2]) enthält das Lemongrasöl Dipenten und vielleicht auch Limonen.

Ob das ostindische Lemongrasöl Myrcen enthält, dessen Anwesenheit im formosanischen (wahrscheinlich von *Cymbopogon citratus* abstammenden) Öl[3]) nachgewiesen worden ist, ist ungewiß.

Verfälschungen. Obwohl Verfälschungen des Lemongrasöls nicht allzu häufig vorkommen, so sind doch hin und wieder ungehörige Zusätze beobachtet worden. Petroleum und Kokosfett geben sich durch die unvollständige Löslichkeit zu erkennen. Fett bleibt bei der Destillation des Öls mit Wasserdampf zurück und kann dann leicht als solches erkannt werden[4]). Schwieriger ist der Nachweis von Citronellöl, das Parry[5]) sowie Schimmel & Co.[6]) gefunden haben. Die mit Citronellöl versetzten Öle hatten einen auffallend niedrigen Aldehydgehalt, und in den vom Citral befreiten Anteilen war der Geruch nach Citronellöl deutlich wahrnehmbar.

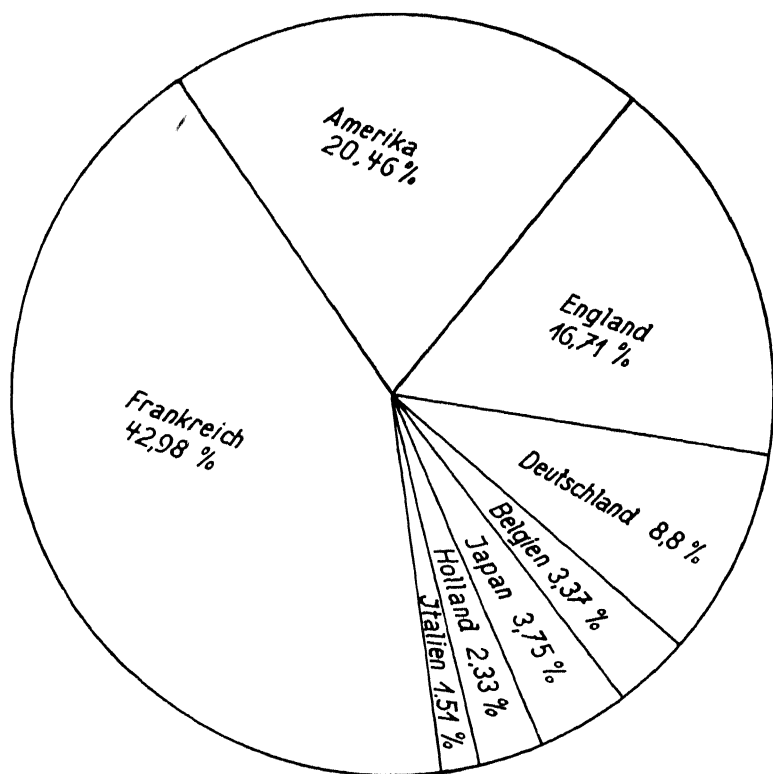
Leichter konnte in einem Falle von Parry[7]) eine Verfälschung mit Aceton festgestellt werden. Das betreffende Öl war durch sein niedriges spezifisches Gewicht aufgefallen, hatte dabei aber einen scheinbaren Citralgehalt von 76 %. Durch fraktionierte Destillation wurde Aceton abgeschieden, das, da es sich ebenfalls mit Bisulfit verbindet, den Citralgehalt scheinbar erhöht.

Produktion und Handel. Hauptproduktionsland für Lemongrasöl ist die mittlere Malabarküste Ostindiens (indischer Staat

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 32; April 1899, 73.
[2]) *Loc. cit.*
[3]) Siehe unter „Westindisches Lemongrasöl", S. 317.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 42.
[5]) Chemist and Druggist 66 (1905), 140.
[6]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 75.
[7]) Chemist and Druggist 62 (1903), 768.

Travancore) mit dem Hauptstapelplatz Alwaye und dem Verschiffungshafen Kotschin (siehe die Karte auf S. 304).

Die Ausfuhr[1]) aus Kotschin betrug während der sieben Jahre 1919 bis 1926 im ganzen 1311 t, also im Jahresdurchschnitt 187 t.

Anteil der einzelnen Länder an der Ausfuhr von Lemongrasöl aus Vorderindien in den Jahren 1919/1926.

Die Verteilung auf die einzelnen Länder in diesem Zeitabschnitt geht aus der graphischen Darstellung hervor.

Über den wirklichen Bedarf der einzelnen Bestimmungsländer gibt diese Statistik natürlich keinen Aufschluß, da beispielsweise

[1]) Die von den verschiedenen Stellen gemachten Angaben über die Ausfuhr in den einzelnen Jahren weichen sehr stark voneinander ab. Ich folge hier den mir von Gebrüder Volkart übermittelten Zahlen, bis auf die aus dem Jahre 1927, die dem Bericht der Schimmel & Co. A.-G. 1928, 63, entnommen sind.

ein großer Teil der für Frankreich angegebenen Menge in der Schweiz verarbeitet wird.

Die Ausfuhr der letzten Jahre nach den einzelnen Ländern und ihren Wert zeigen folgende Zahlen:

	1924/25 cwts.	Wert	1925/26 cwts.	Wert
Frankreich	1704	Rs. 428000.—	2159	Rs. 566600.—
V. St. v. Amerika	676	„ 178100.—	982	„ 255000.—
England	582	„ 144100.—	999	„ 276700.—
Deutschland	450	„ 131600.—	357	„ 97500.—
Belgien	10	„ 2400.—	47	„ 11700.—
Japan	147	„ 37000.—	152	„ 40000.—
Holland	139	„ 34900.—	155	„ 39500.—
Italien	22	„ 5000.—	108	„ 27500.—
Spanien	—	„ —	9	„ 2400.—
Zusammen:	3730 = 186 t	Rs. 961100.—	4968 = 248 t	Rs. 1316900.—

	1927
Frankreich	1799 cwts.
Vereinigte Staaten von Amerika	1647
England	808
Deutschland	381
Holland und Belgien	158
Italien	69
Japan	180
Verschiedene Bestimmungsländer	200
Zusammen:	5242 cwts. = 262 t.

178. Westindisches Lemongrasöl.

Herkunft. Die Bezeichnung „Westindisches Lemongrasöl" wurde seinerzeit gewählt, um dieses Öl, dessen botanische Abstammung noch unbekannt war, von dem Lemongrasöl des Handels zu unterscheiden. Es waren häufiger Öle aus Westindien angeboten worden, die fast nur durch ihre schlechtere Löslichkeit in Alkohol, besonders in verdünntem, von dem ostindischen Öl abwichen. Erst später wurde durch O. Stapf[1]) festgestellt, daß beide Öle von verschiedenen Pflanzen abstammen, daß aber die Stammpflanze des westindischen in Ostindien fast noch verbreiteter ist, als die des Handelsöls. Deshalb ist der Name „Westindisches Öl" streng genommen nicht berechtigt, er mag aber bestehen bleiben, da er schon ziemlich eingebürgert ist.

[1]) Kew Bull. 1906, 297.

Erwähnt sei, daß die Vermutung ausgesprochen ist[1]), daß sich die Abweichungen in der Löslichkeit vielleicht ausschließlich durch die Destillationsart erklären, indem die leichtlöslichen Öle nach dem alten Verfahren über freiem Feuer destilliert worden sind, während bei Benutzung moderner Destillierblasen schlecht lösliche Öle erhalten werden.

Die Pflanze, aus der das hier zu besprechende Öl gewonnen wird, ist *Cymbopogon citratus* Stapf (*Andropogon citratus* DC.; *A. schoenanthus* L.; *A. citriodorum* Desf.; *A. Roxburghii* Nees; *A. ceriferus* Hack.; *A. nardus* var. *ceriferus* Hack.; *Schoenanthum amboinicum* Rumph.), Lemongras, malaiisch *„Sereh betoel"*. Im Gegensatz zu dem Malabargras kommt *C. citratus* nach Stapf nur im kultivierten[2]) Zustande vor. Man trifft es in den meisten tropischen Ländern an, besonders auf Ceylon und den Straits Settlements, ferner in Nieder-Burma und Canton, auf Java, in Tongkin, Afrika, Mexico, Brasilien, Westindien, Franz.-Guyana, auf Mauritius, Madagaskar, Guinea usw. Auf der malaiischen Halbinsel, besonders bei Singapore, wird das Gras in größtem Maßstabe kultiviert, und zwar, außer zur Ölgewinnung, hauptsächlich für Küchenzwecke.

Das Gras kommt sehr selten zur Blüte und ist deshalb von den Sammlern wenig oder gar nicht beachtet worden; hieraus erklärt es sich, daß es trotz seiner weiten Verbreitung botanisch noch nicht genügend charakterisiert ist.

Lemongrasöle, aus deren Verhalten zu schließen war[3]), daß sie von *Cymbopogon citratus* herrührten, sind sehr oft untersucht worden. Sie stammten aus folgenden Ländern und Inseln: S. Thomé[4]), Brasilien[5]), Westindien[6]), Mexico[7]), Kamerun[8]), Java[9]),

[1]) Perfum. Record 4 (1913), 119. — Bull. Imp. Inst. 12 (1914), 222.

[2]) Nach Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. II, S. 819, kommt das Gras auf Java wild vor, ebenso nach Bacon (s. S. 320) auf den Philippinen.

[3]) Vgl. Anm. 2 auf S. 303.

[4]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 7 (1897), 501; 8 (1898), 23.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1896**, 68.

[6]) Ebenda April **1902**, 40; Oktober **1902**, 52; April **1903**, 45.

[7]) Ebenda Oktober **1903**, 45.

[8]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 13 (1903), 86; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 46; Oktober **1904**, 52.

[9]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 53. — Journ. d'Agriculture tropicale 5 (1905), 42; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1905**, 43. — Pharmaceutical Journ. **111** (1924), 659; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 55. — Perfum. Record **12** (1921), 51.

Amani[1]), Ceylon[2])[3]), Cochinchina[4]), Seychellen[5]), Neu-Guinea[6]), Uganda[7])[10]), Philippinen[8]), Bengalen[9]), Kongostaat, Westafrika, Tongkin, Bermuda[10]), Burma[11]), Formosa[12]), Celebes[13]), Mayotta[14]), Sumatra[15]), Annam[16]), Assam[17]), Bambari (französ. Kongo)[18]).

Über Kulturversuche des westindischen Lemongrases liegen verschiedene Berichte vor, die hier auszugsweise wiedergegeben werden sollen.

In Porto Alegre[19]) in Brasilien ist ein Öl aus kultivierten Pflanzen gewonnen worden, von denen in regnerischen Jahren vier Schnitte geerntet werden können, in trocknen aber nicht mehr als drei. Die Ausbeute aus frischem Gras betrug je nach der Jahreszeit 0,24 bis 0,4 %.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 85.

[2]) Chemist and Druggist 68 (1906), 355; Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 44; April **1911**, 79. — Bull. Imp. Inst. **10** (1912), 546; Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 67.

[3]) Bull. Imp. Inst. **9** (1911), 339; Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 82, 83.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 48.

[5]) Bull. Imp. Inst. **6** (1908), 108; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 76. — Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 66. — Bull. Imp. Inst. 18 (1920), 340; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 43.

[6]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **19** (1909), 25; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 60; April **1910**, 68.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 60.

[8]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 111; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 67.

[9]) Ebenda Oktober **1909**, 66; Oktober **1910**, 63.

[10]) Bull. Imp. Inst. **9** (1911), 339; Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 82, 83.

[11]) Perfum. Record 4 (1913), 3; Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 67.

[12]) Ebenda April **1913**, 68. — Siehe auch S. 322.

[13]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 68.

[14]) Ebenda Oktober **1913**, 67; April **1914**, 65. — Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1914**, 12; Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 35.

[15]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 67. — Perfum. Record **15** (1924), 147; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 47.

[16]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1914**, 10; Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 35.

[17]) Perfum. Record **12** (1921), 51; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 43.

[18]) Les Parfums de France **1924**, 353; **1925**, 17, 139; Bericht von Schimmel & Co, **1926**, 68.

[19]) Bericht von Schimmel & Co. April **1896**, 68.

In der „Times of Malaya"[1]) wurde vor einiger Zeit empfohlen, an Stelle von Citronellgras, Lemongras anzupflanzen, da dieses einen besseren Ertrag gibt. Für die Kultur von Lemongras ist ein sandiger Ton am besten, doch gedeiht es auch vortrefflich in einem gut drainierten, rein sandigen Boden. Es liebt eine gewisse Menge von Feuchtigkeit, verträgt aber andauernde Nässe nicht, Regen und Sonnenschein müssen daher im richtigen Verhältnis zueinander stehen, wenn auf einen guten Ertrag gerechnet werden soll. Im dritten Jahre, und zwar in der kühlen Jahreszeit kann man mit der Ernte beginnen, und es kann während dieser Zeit wenigstens ein zweimaliger Schnitt vorgenommen werden. Die Destillation hat dem Schneiden unmittelbar zu folgen und wird in der gewöhnlichen primitiven Weise in kupfernen Blasen vorgenommen. Unter normalen Verhältnissen ist auf einen Jahresertrag von 8000 Unzen Öl für den Acker zu rechnen.

Über die bei der Kultur von Lemongras in den Versuchsstationen Ceylons gesammelten Erfahrungen berichten Wright und Bamber[2]). Während früher der Anbau von *Andropogon citratus* DC. auf den südlichen Teil der Insel beschränkt war, hat man Lemongras jetzt auch mit Erfolg in Peradeniya angebaut, in einer Gegend von 1600 Fuß Höhe mit jährlichem Regenfall von 82 Zoll und mittlerer Jahrestemperatur von 75,5° F. Der Boden ist ein glimmerartiger Lehm, arm an organischer Substanz und Stickstoff; er enthält Magnesia und Kali in großer Menge, aber keinen Kalk und wenig Phosphorsäure.

Die Kultur ist sehr einfach. Büschel des ungeschnittenen Grases werden in Ableger geteilt und diese in 2 bis 3 Fuß voneinander entfernte Löcher gepflanzt. Das Gras wächst schnell und kann 6 bis 9 Monate nach dem Pflanzen und dann dreimal in jedem folgenden Jahr geschnitten werden. Die Stümpfe erfordern alle 3 Jahre ein Umpflanzen, da das Lemongras den Boden sehr erschöpft. 10000 lbs. Lemongras enthalten ca. 65 lbs. Kali, 12 lbs. Stickstoff, 12 lbs. Kalk und 9 lbs. Phosphorsäure. Das ausdestillierte Kraut wird als Feuerungsmaterial benutzt und die Asche als Düngemittel verwertet. Das Gras wird gewöhnlich in frischem Zustande destilliert. Die Destillation dauert 4 bis 5 Stunden. 496 lbs. frisches Lemongras geben 1 lb. Rohöl (0,2 %); die jährliche Ausbeute für 1 Acker beträgt ca. 20 lbs. Rohöl.

Über den Ölgehalt der in verschiedenen Entwicklungsstadien befindlichen einzelnen Teile von *Andropogon citratus* hat A. W. K. de Jong[3]) Untersuchungen angestellt, um die für Ernte und Destillation günstigste Zeit zu ermitteln. Danach enthalten die Blätter das meiste Öl, und zwar ist seine Menge stets relativ am größten im zuletzt gebildeten Blatt, während mit dem Alter des Blattes der Ölgehalt fortdauernd abnimmt. Der Citralgehalt des Öls wird mit dem Alter des Blattes ein wenig höher, von 77 bis 79 % bei den jüngsten, bis zu 83 % bei den ältesten Blättern. Die Blattscheiden enthalten auch Öl, aber bedeutend weniger als die Blätter selbst. Auch in den Wurzeln von *Andropogon citratus* findet sich ätherisches Öl, allerdings nicht in den

[1]) Kew Bull. **1906**, 364; Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 76.

[2]) Bull. Imp. Inst. 5 (1907), 300; Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 63.

[3]) Teysmannia **1907**, Nr. 8; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 75.

dünnen Faserwurzeln, wohl aber in den dicken Knollen, und zwar in den jüngeren mehr (ca. 0,5 %) als in den älteren (ca. 0,35 %). De Jong empfiehlt daher, auch die Wurzeln mit zu destillieren. (Über die Eigenschaften dieses Wurzelöls siehe S. 323.) Es soll nicht ratsam sein, mit dem Schnitt länger zu warten als bis sich 4 oder 5 Blätter gebildet haben.

Nach P. Serre[1]) wird Lemongrasöl auf Java hauptsächlich in Tjitjoeroek, Kediri und Tjiaoei fabriziert, die Ölausbeute beträgt etwa 0,33 %.

Destillationsversuche mit Lemongras sind auch von einer der agrikulturchemischen Versuchsstationen in Cochinchina[2]) ausgeführt worden. Dabei ergab sich, daß der Ölgehalt während der trocknen Jahreszeit erheblich größer ist als während der Regenzeit, und daß das nach den Spitzen zu gelegene Drittel der Blätter sehr viel aromatischer war als die übrigen zwei Drittel. Aus stark getrockneten Blättern, die 70 % ihres ursprünglichen Gewichts verloren hatten, wurden 2 bis 8,5 % Öl erhalten, während unmittelbar nach der Ernte destillierte Blätter in der Regenzeit 2 % und in der trocknen Jahreszeit 5,5 % gaben.

Nach einer Mitteilung des Imperial Institute[3]) sind auf den Seychellen Anbauversuche mit Lemongras gemacht worden, das zum Teil vor langer Zeit von Mauritius, zum Teil erst 1903 von Ceylon eingeführt worden war. Die erstere Grasart lieferte 0,23, die letztere 0,34 % Öl.

Nach R. F. Bacon[4]) wird auf den Philippinen eine Lemongrasöl liefernde Grasart, die nach der Beschaffenheit des daraus gewonnenen Öls als *Andropogon citratus* DC. angesprochen wird, nur in geringem Umfange angebaut, obwohl sie überall auf der Inselgruppe teils als Gartenpflanze, teils wild vorkommt; besonders reichlich wächst sie auf dem Hochland der Provinz Benguet. In der Tagalensprache wird das Ölgras mit dem Namen bezeichnet, den der erste Erforscher der Pflanze, der spanische Jesuit Juan Eusebius Nürnberg ihm im Jahre 1635 beilegte: *„tanglat"*, richtiger geschrieben *„tañglad"*. Andere einheimische Bezeichnungen sind *„salai"* und *„balyoco"*; der spanische Name ist *„Paja de Meca"*. Eine Destillation des Grases zu Handelszwecken findet zur Zeit nicht statt. Bacon hebt richtig hervor, daß ein Anbau von Lemongras unter den damaligen Marktverhältnissen nicht lohnend sein würde, trotz des schnellen und reichlichen Ertrages, und empfiehlt ihn nur als Zwischenkultur, bis andere Anpflanzungen genügende Erträge abwürfen. Die Destillation eines 5 Monate alten Grases, 2 Tage nach dem Schnitt ausgeführt, ergab 0,2 % Öl mit den Eigenschaften: $d_{40^\circ}^{40^\circ}$ 0,894, α_{D30° + 8,1°, n_{D30° 1,4857, Citralgehalt 79 %, Schimmels Test haltend, d. h. wohl löslich

[1]) Journ. d'Agriculture tropicale **5** (1905), 42; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1905**, 43.

[2]) Bull. de la Chambre d'Agriculture de la Cochinchine **11** (1908), Nr. 98, S. 218; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 76.

[3]) Bull. Imp. Inst. **6** (1908), 108; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 76.

[4]) Philippine Journ. of Sc. **4** (1909), A, 111. — Vgl. auch Luz, Americ. Perfumer **15** (1920), 216.

in 1 bis 2 Vol. und in mehr 80 %igen Alkohols (es scheint eine Verwechslung mit Citronellöl vorzuliegen). Dieselben Pflanzen, nach 4 weiteren Monaten geschnitten, lieferten 0,2 % Öl mit den Konstanten: $d_{40^\circ}^{80^\circ}$ 0,8841, $\alpha_{D80^\circ}+2,1^\circ$, n_{D80° 1,4765, Citralgehalt 77 %. 7 Monate altes Gras einer anderen Pflanzung gab, sofort nach dem Schnitt destilliert, 0,21 % Öl mit den Konstanten: $d_{40^\circ}^{80^\circ}$ 0,891, $\alpha_{D80^\circ}+7,76^\circ$, n_{D80° 1,4812, Citralgehalt 78 %. Auf Grund der bei den Anbauversuchen geernteten Grasmenge und der Ölausbeute berechnet Bacon pro Hektar einen Ertrag von 240 bis 300 kg Öl, in der Voraussetzung, daß 3 Schnitte jährlich vorgenommen werden. Da der Anbau den Boden ziemlich erschöpft, muß nach 3 Jahren eine Umpflanzung stattfinden.

Eigenschaften. d_{15° 0,870 bis 0,912; $\alpha_D -1^\circ$ bis $+0^\circ 12'$; n_{D20° 1,482 bis 1,489. Die Öle zeigen im allgemeinen sehr schlechte Löslichkeit. In 70 %igem Alkohol (1 bis 2 Vol.) sind gewöhnlich nur ganz frische Destillate löslich, meist ist damit überhaupt keine klare Lösung zu erhalten. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei 80 %igem Alkohol. Wenn hier auch oft mit etwa 1 Volumen eine Lösung erzielt wird, so tritt doch meist auf weiteren Zusatz mehr oder weniger starke Trübung ein. Auch in 90- und 95 %igem, ja selbst absolutem Alkohol lösen sich die Öle häufig nur im Anfang klar, während in der Verdünnung Opalescenz bis Trübung zu beobachten ist.

Der Citralgehalt (nach der Bisulfitmethode bestimmt) schwankt zwischen 53 und 83 %.

Zusammensetzung. Von den Bestandteilen des westindischen Lemongrasöls kennt man nur den wichtigsten, das Citral. Ob andre Aldehyde als Citral zugegen sind, ist noch nicht erwiesen, ebensowenig kennt man die Substanzen, die die schwere Löslichkeit des Öls bedingen. Bei der fraktionierten Destillation verhält sich das westindische Öl anders als das ostindische. Nach einer Untersuchung von Umney und Bennett[1]) enthält jenes mehr niedrig siedende Anteile als dieses; denn während das ostindische erst oberhalb 210° zu sieden begann, waren von dem westindischen Öle bis zu dieser Temperatur schon 23 % übergegangen. Ferner ergab eine vergleichende Destillation bei vermindertem Druck, wobei die Öle in Fraktionen von 20 % der angewandten Menge zerlegt wurden, erhebliche Unterschiede der entsprechenden Fraktionen, indem beim westindischen Öl

[1]) Chemist and Druggist 70 (1907), 138.

nur inaktive Fraktionen erhalten wurden, während die des ostindischen zwischen —12 und —2° drehten.

Bemerkenswert ist, daß die ersten 20% des westindischen Öls eine Dichte von 0,821 (gegenüber 0,882 beim ostindischen) besaßen, was auf ein olefinisches Terpen hinweist. Hiermit in Einklang steht die Eigenschaft des Öls, sich im frisch destillierten Zustand in 2 Vol. 70%igen Alkohols klar zu lösen, aber diese Löslichkeit schon nach einigen Tagen zu verlieren[1]). Ein ähnliches Verhalten zeigt bekanntlich Bayöl, bei dem die Änderung der Löslichkeit auf Polymerisation des in ihm enthaltenen Myrcens zurückgeführt wird.

Tatsächlich ist nun im formosanischen Lemongrasöl, das seinen Eigenschaften nach als von *Cymbopogon citratus* herrührend angesehen werden muß, Myrcen nachgewiesen worden, und man kann wohl dies aliphatische Terpen als Bestandteil sämtlicher westindischer Lemongrasöle ansehen.

Das von K. Kafuku[2]) untersuchte formosanische Lemongrasöl („Hyang-Bow oil") hatte folgende Eigenschaften: d_{22° 0,8829, α_D +0,1 bis —0,1°, $n_{D22,5^\circ}$ 1,4850, S. Z. 3,1. Es enthielt 66,8% Aldehyde, wovon 64% Citral. Das Öl war unlöslich in 70-, 80- und 90%igem Alkohol, es löste sich aber in 1 Vol. absolutem Alkohol. Die Terpenfraktion siedete von 39 bis 39,5° (? mm Druck). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstand ein Körper von den Eigenschaften des Dihydromyrcens, der ein bei 87 bis 88° schmelzendes Tetrabromid lieferte. Die weitere Hydrogenisation mit Wasserstoff und Platin führte zu 2,6-Dimethyloctan. Bei der Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat entstanden Bernsteinsäure und Oxalsäure.

Das Öl enthält auch einen mit Citral nicht identischen Aldehyd, dessen Identifizierung noch nicht gelungen ist.

Produktion und Handel. Über die Produktion und die Ausfuhr des westindischen Lemongrasöls, das wegen seiner Schwer-

[1]) de Jong, Teysmannia **1907**, Nr. 8; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 75. — Watts u. Tempany, West Indian Bulletin **9** (1908), 265; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 58.

[2]) Journ. chem. Ind. Tokyo **19** (1916), 403; **20** (1917), 825; Journ. Soc. chem. Industry **35** (1916), 865; **37** (1918), 74 A; Bericht von Schimmel & Co. **1917**, 33; **1918**, 33.

löslichkeit in Spiritus sehr wenig beliebt ist, finden sich nur selten Angaben. So exportierten von den französischen Kolonien nach C. Chalot[1]):

	1924	1926
Indo-China	19084 kg	23999 kg
Madagaskar und Nebeninseln (Komoren)	13168 „	16700 „
Franz. Guinea	1000 „	—
Insgesamt	33252 kg	40699 kg

179. Wurzelöl von Cymbopogon citratus.

In Buitenzorg[2]) wurden aus den Wurzelknollen und aus den Rhizomen von *Andropogon citratus* ätherische Öle destilliert, deren Eigenschaften in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

	Öl aus den Wurzelknollen	Öl aus den Rhizomen
Ausbeute	ca. 0,2 %	0,2 %
d_{20°	—	0,94
α_D	— 1° 40′	— 3° 40′
Citralgehalt . . .	82 %	11 %

180. Nordbengalisches Lemongrasöl.

Ein von J. H. Burkill (Kalkutta) in Nordbengalen destilliertes Öl verhielt sich wie westindisches Lemongrasöl, weshalb als dessen Stammpflanze *Cymbopogon citratus* Stapf vermutet wurde[3]). Nachträglich ist die Grasart aber als *Cymbopogon pendulus* Stapf bestimmt worden[4]).

Das Gras stammte aus dem Jalpaiguri-Distrikt (nördliches Bengalen) und war zum Teil an Ort und Stelle (Muster I), zum Teil in Kalkutta (Muster II) destilliert worden[3]).

I. d_{15° 0,8954; α_D — 0° 28′; Aldehydgehalt 90 % (Bisulfitmethode) und 84 % (Sulfitmethode).

II. d_{15° 0,8924; α_D — 0° 49′; Aldehydgehalt 87 % (Bisulfitmethode) und 82 % (Sulfitmethode).

Beide Öle lösten sich nicht in 70 %igem Alkohol, sondern erst in 0,9 Vol. 80 %igem Alkohol, doch trat bei weiterem Zusatz Trübung ein. Ähnlich verhielten sie sich gegenüber 90 %igem

[1]) L'Agronomie coloniale **16** (1927), 270.

[2]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia, **1909**, 64.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 66.

[4]) Ebenda Oktober **1911**, 59.

und selbst absolutem Alkohol, wo die anfangs klaren Lösungen beim Verdünnen stark opalisierten.

Versuche über den Einfluß der Erntezeit, des Wachstumstadiums und des Destillationsmaterials auf die Eigenschaften des Öls sind an nordbengalischen Ölen von Burkill ausgeführt worden [1].

Die Öle waren aus Gras von derselben Gegend (Jalpaiguri-Distrikt) zu verschiedenen Zeiten gewonnen worden. Burkill hatte im Juli noch nicht blühendes Gras sofort an Ort und Stelle (Ia) und dann in Kalkutta (Ib), ferner zwei Monate später, im September, ebenfalls noch nicht blühendes Gras (II) destilliert, und endlich von einem zur Blütezeit geschnittenen Gras einmal nur die Blüten (III) und dann nur die Blätter (IV) verarbeitet, so daß sich bei etwaiger Verschiedenheit der Destillate Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der Lemongrasöle je nach den verschiedenen Vegetationsstadien der Pflanzen hätten ziehen lassen. Es ergaben sich aber weder zwischen dem Blüten- und Blätteröl bemerkenswerte Unterschiede, noch war eine wesentliche Abweichung gegen die Öle aus nicht blühendem Kraut oder dieser untereinander festzustellen. Das Blätteröl ist im Vergleich mit dem Blütenöle etwas schwerer und aldehydreicher, doch berechtigen die wenigen Untersuchungen noch nicht zu endgültigen Schlußfolgerungen. In der nachstehenden Tabelle sind diese Öle zusammengestellt.

Nr.	Herkunft, Beschaffenheit und Erntezeit des Grases	d_{15°	α_D	Aldehydgehalt mit $NaHSO_3$	Aldehydgehalt mit Na_2SO_3
	A. Nicht blühende Jalpaiguripflanzen				
I.	Julischnitt.				
	a) In Jalpaiguri destilliert	0,8954	— 8° 28′	90,0 %	84,0 %
	b) In Kalkutta destilliert	0,8924	— 0° 49′	87,0 %	82,0 %
II.	Septemberschnitt.				
	In Jalpaiguri destilliert	0,8925	— 0° 53′	85,5 %	83,0 %
	B. Blühende Jalpaiguripflanzen				
III.	Nur Blüten	0,8897	— 1° 15′	83,0 %	79,0 %
IV.	Nur Blätter	0,8916	— 1° 5′	86,0 %	81,0 %

Alle fünf Öle lösten sich selbst in 90 %igem Alkohol nur anfangs klar, beim Verdünnen wurde die Lösung stark opalisierend.

Ein auf den Philippinen gewonnenes, offenbar dem Lemongrasöl nahestehendes Öl einer noch unbekannten *Andropogon*-Art wird von B. T. Brooks [2]) beschrieben. Es hatte die Konstanten: $d_{30^\circ}^{30^\circ}$ 0,8777, $\alpha \pm 0$, n_{D30° 1,4868 und enthielt etwa 72 % Citral

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 67.

[2]) Philippine Journ. of Sc. 6 (1911), A, 351.

(Semicarbazon, Smp. 155 bis 160°) und 12% Geraniol, das mit Hilfe der Chlorcalciumverbindung isoliert wurde.

181. Vetiveröl.

Oleum Andropogonis muricati. — Essence de Vétiver. — Oil of Vetiver.

Herkunft und Gewinnung. Vetiveröl wird durch Destillation der Vetiverwurzel gewonnen. Die Stammpflanze ist *Vetiveria zizanioides* Stapf (*Andropogon muricatus* Retz.; *A. squarrosus* Hack.; *Vetiveria muricata* Griseb. u. a.)[1]), Vetivergras, „*Vettiver*", auf Java „*Akar wangi*", in Indien „*Cus-Cus*" oder „*Khas Khas*" genannt, ein Name, der wahrscheinlich hindustanischen Ursprungs ist und „aromatische Wurzel" bedeutet.

Die Wurzel fand schon in frühen Zeiten Verwendung zur Herstellung von kunstvoll geflochtenen Körben, Decken und Matten, die über Türen und Fenstern aufgehängt wurden und bei heißem Wetter, häufig mit Wasser besprengt, die Luft angenehm kühlten und parfümierten.

Vetivergras kommt sowohl wild wie kultiviert vor und ist wegen seiner Wurzel, die mannigfache Verwendung findet, sehr geschätzt. Im wilden Zustande ist es in ganz Vorderindien und auf Ceylon verbreitet und findet sich hier besonders an Flußufern und in reichem Marschboden bis zu Höhen von 600 m. Gelegentlich wird es angepflanzt, z. B. in Radschputana und Chutia-Nagpur. In den malaiischen Gebieten kommt Vetiver nur kultiviert oder zufällig verwildert vor, ebenso in Westindien[2]), Brasilien[3]), auf Réunion und Java.

Nach Bacon[4]) findet sich Vetiver auch auf den Philippinen, wo die Wurzeln von den Eingeborenen „*Moras*" oder „*Raiz Moras*" genannt werden. Angebaut wird die Wurzel ferner auf Martinique[5]), den Seychellen, in Amani[6]) und in Momba; die

Bull. 1906, 346.

[2]) Dymock, Warden and Hooper, Pharmacographia indica. Band III, S. 571, und Sawer, Odorographia. Band I, S. 309.

[3]) Peckolt, Katalog zur National-Ausstellung in Rio 1866. S. 22 u. 48. — Pharm. Rundschau 12 (1894), 110.

[4]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 118.

[5]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1908, 24.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 85; April 1907, 108.

Pflanze gedeiht auch in den Malayenstaaten, auf den Fidschi-Inseln, Sumatra und an der Goldküste.

Die beste Grassorte findet sich in der Nähe von Tutikorin, das noch heute der bedeutendste Ausfuhrhafen für Vetiverwurzel ist. Der Anbau erfolgt gewöhnlich in der Weise, daß die Büschel geteilt und in lockeren Boden verpflanzt werden. Auf den Philippinen[1]) wird der Ertrag eines Hektars an Wurzeln bis zu 18000 kg angegeben, indessen scheint der Ölgehalt nur bis zum Beginn der Blüte des Grases zuzunehmen, so daß es sich empfehlen würde, die Wurzeln 3 Monate nach dem Auspflanzen zu ernten, was dann allerdings einen weniger hohen Ertrag an Wurzeln zur Folge hat. Die Vermehrung der Pflanzen geschieht dort ebenfalls durch Wurzelteilung; eine Vermehrung durch Aussaat wurde nicht versucht.

Die Wurzel ist rötlich und oft mit großen Mengen eines roten Sandes verunreinigt. Vielfach findet man im Handel Wurzeln von sehr blasser Farbe, die bei der Destillation nur ganz niedrige Ausbeuten geben. Die früher ausgesprochene Vermutung[2]), daß es sich hier um halb ausdestillierte Wurzeln handle, hat weniger Wahrscheinlichkeit für sich als die Ansicht von G. Watt[3]), der annimmt, daß diese Wurzeln eine Zeitlang als Matten gedient haben, die zur Kühlung der Wohnungen häufig mit Wasser besprengt werden, und aus denen beim Trocknen das ätherische Öl größtenteils mit verdunstet ist.

Kulturversuche, die man in Buitenzorg mit der *Akar wangi*-Pflanze, der in Java vorkommenden, nicht blühenden Varietät von *Andropogon muricatus,* angestellt hat[4]), haben gezeigt, daß der Anbau im Schatten die Wurzelproduktion anscheinend ungünstig beeinflußt, während das wiederholte Beschneiden der Pflanze günstig darauf einwirken soll.

Über die Kultur von Vetivergras auf Java berichtet die Firma Niilbem, Ltd.[5]). Zum Anbau des Grases, das wild zwar auf reichem, sumpfigem Boden bis 4000 englische Fuß hoch im tropischen Indien vorkommt, eignet sich am besten leichtes,

---

[1]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 118.

[2]) 1. Auflage dieses Buches, S. 371.

[3]) G. Watt, Commercial products of India. London 1908, S. 1106.

[4]) Jaarb. dep. landb. in Ned.-Indië, Batavia 1910, 48.

[5]) Perfum. Record 16 (1925), 371.

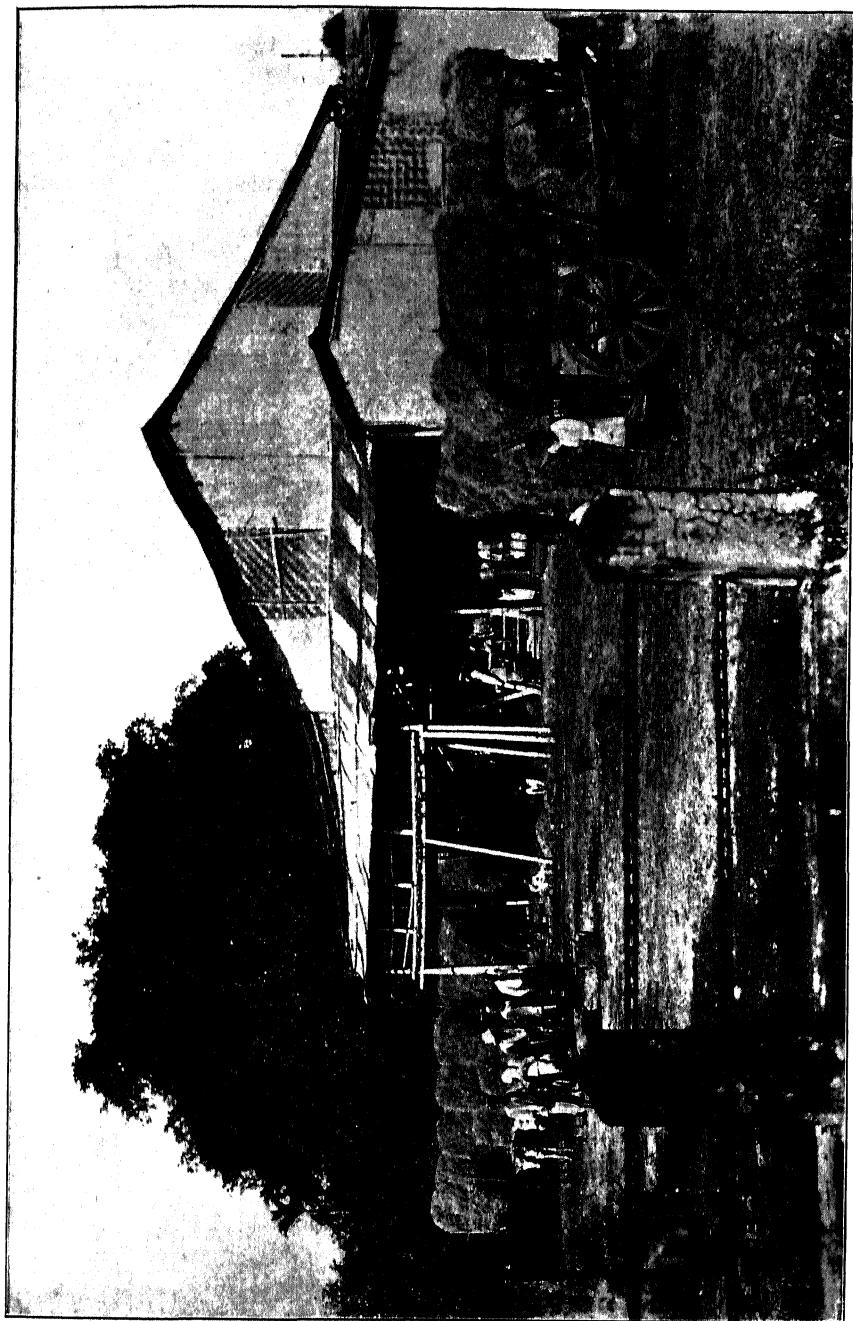



Fig. 25.
Ankunft der geernteten Vetiverwurzel an der Abnahmestelle auf Java.
Aus dem Bericht von Schimmel & Co. 1927.

sandiges Hügelgelände, da in solchem Boden die Wurzeln leichter zu sammeln sind, und da sie ein besseres Öl als in schwerer Erde geben. Die Firma Niilbem legte darum ihre Vetiverkulturen am Kamodjang, einem noch tätigen Vulkan westlich von Garoet (Westjava), in Höhen von 5000 bis 5500 englischen Fuß an. Verbreitet wurde die Pflanze, indem man Wurzelteile in Abständen von 2 bis 3 englischen Fuß während der Regenzeit verpflanzte; gesammelt wurden die Wurzeln während der trockenen Jahreszeit. Da mindestens 9 Monate zur vollen Entwicklung des Grases erforderlich waren, konnte nicht mehr als einmal im Jahre geerntet werden. Die jährliche Ernte belief sich auf etwa 1000 kg getrocknete Wurzeln pro ha.

DESTILLATION. Da die Destillation wegen der Schwerflüchtigkeit und der zähen Beschaffenheit des Öls sehr schwierig ist, so wurde sie früher meist nur in Europa ausgeführt. Gegenwärtig wird aber auf Réunion und auf Java viel Öl erzeugt. Zur Ölgewinnung schneidet man auf Java[1]) die getrockneten Wurzeln mit einer Häckselmaschine so fein wie möglich und weicht sie zunächst etwa 7 Stunden lang in frischem Wasser bei 60 bis 70° F. ein. Frische Wurzeln brauchen nicht gewässert zu werden. Hierauf werden die Wurzeln, etwa 70 kg, in Blasen von 1000 l Fassungsvermögen gebracht und mit Dampf destilliert. Zur Heizung der Blasen dient neben dem Holz aus den umliegenden Wäldern auch das ausdestillierte Destillationsgut. Das übergehende viskose Öl wird in besonderen Separatoren aufgefangen vom Wasser getrennt, filtriert und in dunkeln, braunen Flaschen aufbewahrt. Die Ausbeute beträgt 2 bis 3 % der trocknen Wurzeln, im Jahre 20 bis 30 kg pro ha Anbaufläche.

AUSBEUTE. In Europa wird aus den trocknen Wurzeln bei der Destillation im großen je nach ihrer Güte 0,5 bis 1 %, in seltenen Fällen über 2[2]) bis 3 % Öl gewonnen. Bacon[3]) erhielt aus frischen, zerquetschten, philippinischen Wurzeln 1,09 %, aus unzerquetschten, frischen nur 0,3 % Öl. Im Imperial Institute[4]) in London wurden von trocknen Vetiverwurzeln von der Gold-

[1]) Perfum. Record **16** (1925), 371.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 108.

[3]) *Loc. cit.*

[4]) Bull. Imp. Inst. **22** (1924), 265, 267.

küste 2,25 %, von solchen aus den Malayenstaaten 3,3 % Ausbeute erzielt. Rao, Sudborough und Watson[1]) erhielten aus (frischen?) indischen Wurzeln 0,62 bis 0,79 % und Georgi[2]) aus frischen sumatranischen Wurzeln sogar nur 0,5 bis 0,6 % Öl.

Eigenschaften. Man hat zu unterscheiden zwischen den zähflüssigen, dunkelblonden bis dunkelbraunen, spezifisch schweren Ölen aus trockner Wurzel und den weniger dickflüssigen und leichteren Ölen aus frischer Wurzel; zu letzteren gehört beispielsweise das Réunion-Vetiveröl, das aber, weil es nicht so intensiv und nachhaltig riecht, weniger geschätzt und deshalb auch niedriger bezahlt wird als das Öl aus trockner Wurzel.

	Destillate von Schimmel & Co.	Réunionöle	Javaöle	
			Gute Handelsöle	sog. „leichte" Öle
d_{15°	1,013 bis 1,040	0,990 bis 1,020	0,9926 bis 1,0444	0,9852 bis 1,0015
α_D	+25° bis +41°	+14° bis +37°[3])	+20° 30′ bis +46°	+14° 25′ bis +24° 10′
n_{D20°	1,522 bis 1,528	1,515 bis 1,529	1,51889 bis 1,53060	1,52236 bis 1,52612
Löslichkeit in 80 %ig. Alkohol	1 bis 2 Vol., bei mehr bisweilen Opalescenz bis Trübung	1 bis 2 Vol., bei mehr bisweilen Opalescenz bis Trübung	1 bis 2 Vol., von ca. 2 bis 3 Vol. ab meist Opalescenz bis Trübung	Nicht völlig löslich. Klar mischbar mit 90 %ig. Alk., ausnahmsweise in der Verdünng. Opalesc.
S. Z.	27 bis 75	4,5 bis 17	8,4 bis 40,1	7,5 bis 14,9, einmal 27,1
E. Z.	8,4 bis 23	5 bis 20	5,6 bis 24,6, einmal 2,8	6,5 bis 14,9
E. Z. nach Actlg.	120 bis 173	119 bis 145	103,7 bis 151,2	98 bis 119,5

Das von der Firma Niilbem, Ltd., auf S. 328 beschriebene, auf Java destillierte Öl war klar, teefarben, ziemlich durchsichtig und hatte ein süßes, etwas an Sandelholzöl erinnerndes Aroma. Aus trocknen Wurzeln gewonnene und in verschiedenen Labora-

[1]) Journ. Indian Inst. of Science 8 A. (1925), 147; Bericht von Schimmel & Co. 1926, 127.

[2]) Perfum. Record 15 (1924), 289.

[3]) Nach A. Chiris, Paris, beträgt die Drehung der Réunionöle bis zu +13° herab und schwankt meist zwischen +16 und +21°. Er begründet das damit, daß die Destillationsmethoden und besonders die Qualität und das Alter der Wurzeln die Eigenschaften des Öls beeinflussen. Man verwendet jetzt weniger alte Wurzeln als früher, und diese sind reicher an niedriger siedenden Bestandteilen. (Mitteilung an Schimmel & Co.)

torien untersuchte Öle hatten nach Nilbem folgende Konstanten: $d_{15°}$ 1,0082 bis 1,017, $\alpha + 27°30'$ bis $+ 42°$, $n_{D20°}$ 1,5003 bis 1,5265, S. Z. 11,74 bis 18,4, E. Z. 9,2 bis 15,2, E. Z. nach Actlg. 142,8 bis 157,4, löslich in 1 Vol. 80%igen Alkohols. Ein aus frischen Wurzeln erhaltenes Javaöl hatte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,9908, $\alpha + 27°18'$, $n_{D20°}$ 1,5195, S. Z. 10,6, E. Z. 6,4, E. Z. nach Actlg. 110,3, löslich in 4 Vol. 80%igen Alkohols.

Verschiedene Öle, die aus Vetiverwurzeln von den Fidschi-Inseln[1]), den Seychellen[2]), den Philippinen[3]), von der Goldküste[4]), von den Malayenstaaten[5]) und von Sumatra[6]) hergestellt waren, hatten fast dieselben Eigenschaften wie die in Europa (s. S. 328) gewonnenen. Zwei in Indien destillierte Öle[7]) zeigten Konstanten, die sich mehr denen der Réunionöle näherten.

Ein linksdrehendes Öl will Puran Singh[8]) beobachtet haben, eine Angabe, die bisher von andrer Seite nicht bestätigt worden ist.

Zusammensetzung. E. Theulier[9]), der sich als erster an die Untersuchung dieses zähflüssigen, hochsiedenden Öls heranwagte, beschränkte sich darauf, die Konstanten zweier in Grasse und auf Réunion destillierter Öle miteinander zu vergleichen, das Siedeverhalten im Vakuum unter 25 mm Druck festzustellen und die Eigenschaften der einander entsprechenden Fraktionen zu untersuchen.

Nach Franz Fritzsche & Co.[10]) sollte das Vetiveröl Ketone enthalten, die mit Hilfe ihrer nicht kristallisierenden Semicarbazone und Oxime von den übrigen Bestandteilen getrennt werden können. Die Ketone (Vetiron oder Vetiveron) sollten ein Gemenge von mehreren Isomeren sein, die zwischen 149 und 154° (10 mm) sieden. $d_{15°}$ ungefähr 0,990. Die Analyse

[1]) Bull. Imp. Inst. **10** (1912), 31; **12** (1914), 22.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 51.

[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1914**, 11.

[4]) Bull. Imp. Inst. **21** (1923), 50; **22** (1924), 265.

[5]) Ebenda 267.

[6]) Perfum. Record **15** (1924), 289.

[7]) Journ. Indian Inst. of Science **8** A. (1925), 147; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 127.

[8]) Chemist and Druggist **85** (1914), 225. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1915**, 41.

[9]) Bull. Soc. chim. III. **25** (1901), 454.

[10]) D. R. P. 142415 (1902).

ergab die Bruttoformel $C_{18}H_{22}O$. Neben den Ketonen, die von keinem der späteren Untersucher beobachtet worden sind, finden sich nach den Angaben derselben Firma[1]) in dem Öle zwei Alkohole (Vetirole oder Vetiverole), die als Phthalestersäuren isoliert werden können. Der eine siedet bei 150 bis 155° (10 mm), $d_{15°}$ 0,980; seine Bruttoformel ist $C_9H_{14}O$. Der andere Alkohol von der Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O$ siedet bei 174 bis 176° (10 mm), $d_{15°}$ 1,02.

P. Genvresse und G. Langlois[2]) haben im Vetiveröl zwei Verbindungen nachgewiesen, ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, das Vetiven, eine farblose und geruchlose Flüssigkeit vom Sdp. 262 bis 263° (740 mm), 135° (15 mm), vom spezifischen Gewicht 0,932 (20°) und mit der optischen Drehung + 18° 19′. Unter Blaufärbung absorbiert es 4 Atome Brom, ohne fest zu werden. Der schwerere Anteil des Öls besteht im wesentlichen aus einem Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ (oder vielmehr $C_{15}H_{24}O$; s. später), dem Vetivenol, einem dicklichen, hellgelben, geruchlosen Körper mit folgenden Konstanten: Sdp. 169 bis 170° (15 mm), $d_{20°}$ 1,011, α_D + 53° 43′ (in alkoholischer Lösung). Der Alkohol bildet bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Acetat; wasserfreie Oxalsäure wirkt auf ihn unter Bildung des obenerwähnten Sesquiterpens, des Vetivens, ein. Im Destillationsrückstand ist neben dem Vetivenol eine Säure, $C_{15}H_{24}O_4$ (richtiger $C_{15}H_{22}O_2$; s. später) oder ein Säuregemenge enthalten, eine weiße, zähflüssige, sich an der Luft bräunende Masse, die ein lösliches Kalisalz liefert. Der Träger des charakteristischen Vetiveröl-Geruches ist nach Ansicht von Genvresse und Langlois ein Ester dieser Säure und des Vetivenols, der schon durch Wasser sehr leicht verseift wird. Hierbei ist zu bemerken, daß Schimmel & Co. bei einem Vetiveröl, das längere Zeit in einem Zinkgefäße aufbewahrt worden war, Kristalle von palmitinsaurem Zink beobachtet haben, woraus zu schließen ist, daß Palmitinsäure ein Bestandteil des Vetiveröls ist.

Auch Bacon[3]) hat sich mit den Säuren des Vetiveröls beschäftigt. Von ihm wurden aus 100 g des Öls durch Verseifung 19 g Säuregemisch von fettsäureähnlichem Geruch erhalten, das

---

[1]) D. R. P. 142416 (1902).

[2]) Compt. rend. **135** (1902), 1059.

[3]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1908), A. 118.

nach zweimaliger Vakuumdestillation in einer Ausbeute von 40 % eine hellgelbe, dickflüssige, nach Ölsäure riechende, unter 4 mm Druck bei 200 bis 205° siedende Säure lieferte. Die Analysenzahlen der Säure und ihres Natriumsalzes führten zur Formel $C_{15}H_{24}O_2$.

Genvresse und Langlois schreiben, wie bereits erwähnt, dem Ester der Säure mit dem Vetivenol den typischen Vetivergeruch zu.

Dies konnte Bacon nicht bestätigen, denn gerade die bei der Verseifung übrigbleibenden neutralen Öle zeigten nach seinen Versuchen starken Vetivergeruch, der sich bei der Fraktionierung dieser Anteile in den mittleren und höheren Fraktionen (Sdp. 137 bis 140° und 140 bis 145°, bei 12 bis 15 mm) sowie in dem halbfesten teerigen Rückstand fand, nicht aber in der niedrigsiedenden Fraktion (Sdp. 125 bis 133° bei 15 bis 20 mm).

Aus einer anderen Probe Vetiveröl erhielt Bacon bei der Verseifung große Mengen Benzoesäure.

Nach späteren Untersuchungen von F. W. Semmler, F. Risse und F. Schröter[1]) sind die von Genvresse und Langlois aufgestellten Formeln unrichtig, das Vetivenol hat vielmehr die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$ und die Säure die Formel $C_{15}H_{22}O_2$.

Untersucht wurde von den genannten Forschern ein von Schimmel & Co. destilliertes Öl von den Eigenschaften: $d_{20°}$ 1,0239, $\alpha_D + 31°$, $n_{D20°}$ 1,52552. 400 g dieses Öls wurden zunächst bei 12 mm in folgende vier Fraktionen zerlegt:

A. Sdp. 129 bis 175°, 23 %; B. Sdp. 170 bis 190°, 34 %; C. Sdp. 190 bis 250°, 8 %; D. Sdp. 250 bis 300°, 30 %.

Fraktion D spaltete sich durch weiteres Destillieren in folgende zwei Anteile: a) Sdp. 138 bis 260° (13 mm), 28 %; b) Sdp. 260 bis 298° (13 mm), 62 %. Nach der Analyse bestand die Fraktion D, b aus einem Ester $C_{30}H_{44}O_2$ der Säure $C_{15}H_{22}O_2$ und des Alkohols $C_{15}H_{24}O$. Der freie Alkohol besitzt die Eigenschaften: Sdp. 170 bis 174° (13 mm), $d_{20°}$ 1,0209, $\alpha_D + 34° 30'$, n_D 1,52437, Mol.-Refr. gef. 65,94, ber. f. $C_{15}H_{24}O/$ 66,00. Vetivenol kann also nur ein tricyclischer, einfach ungesättigter Alkohol sein. Die Säure $C_{15}H_{22}O_2$ siedet bei 202 bis 205° (13 mm), sie ist tricyclisch und wird von den Autoren Vetivensäure genannt. Der Siedepunkt des Methylesters liegt bei 170 bis 173° (18 mm): $d_{20°}$ 1,0372, $\alpha_D + 42° 12'$, n_D 1,50573, Mol.-Refr. gef. 71,05, ber. f. $C_{16}H_{24}O_2/^{=}$ 71,31.

Die Anteile A und B lieferten beim mehrmaligen Destillieren im Vakuum eine Fraktion vom Sdp. 173 bis 180° (13 mm), der Vetivenol durch Behandlung mit Phthalsäureanhydrid entzogen wurde.

Vetivenol scheint also ein primärer Alkohol zu sein. Das tricyclische Vetivenol läßt sich mit Wasserstoff bei Gegenwart

[1]) Berl. Berichte 45 (1912), 2347.

von Platin zum tricyclischen Dihydrovetivenol, $C_{15}H_{26}O$, reduzieren: Sdp. 176 bis 179° (17 mm), d_{20° 1,0055, n_D 1,51354. Vetivenol (tricycl.) bildet ein Acetat vom Sdp. 180 bis 184° (19 mm), d_{20° 1,0218, α_D + 28° 48′, n_D 1,50433, Mol.-Refr. gef. 75,91, ber. f. $C_{17}H_{26}O_2/^{=}$ 75,61.

Beim Verseifen der Fraktion C entstand ein Öl, aus dem durch wiederholte Destillation ein Anteil abgesondert wurde vom Sdp. 178 bis 185° (19 mm), d_{20° 1,0137, α_D + 52° 12′, n_D 1,52822, Mol.-Refr. gef. 66,81, ber. f. $C_{15}H_{24}O/^{=}$ 66,00, ber. f. $C_{15}H_{24}O/_2$ 67,71. Demnach liegt hier ein Gemisch des bi- und tricyclischen Vetivenols vor. Die Säure der Fraktion C erwies sich als Vetivensäure. Auch die Fraktionen A und B enthielten ein primäres bicyclisches Vetivenol, das mit dem der Fraktion C identisch sein dürfte. Das tricyclische Vetivenol war gleichfalls in diesen Anteilen enthalten.

Durch wiederholtes Fraktionieren im Vakuum, zuletzt über Natrium, ließen sich aus der Fraktion A zwei Kohlenwasserstoffe gewinnen:

I. Sdp. 123 bis 130° (16 mm), d_{20° 0,9355, α_D + 2° 16′, n_D 1,51126, Mol.-Refr. gef. 65,32, ber. f. $C_{15}H_{24}/$ 64,45, ber. f. $C_{15}H_{24}/^{=}_2$ 66,15.

II. Sdp. 137 bis 140° (16 mm), d_{20° 0,9321, α_D — 10° 12′, n_D 1,51896, Mol.-Refr. gef. 66,42, ber. f. $C_{15}H_{24}/^{=}$ 64,45, ber. f. $C_{15}H_{24}/^{=}_2$ 66,15.

Nach den Molekularrefraktionen müßte Fraktion I im wesentlichen ein tricyclischer, einfach ungesättigter Kohlenwasserstoff sein, während II als der bicyclische, zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoff anzusprechen wäre. Sie gehören wahrscheinlich zu den Vetivenolen $C_{15}H_{24}O$, wie die Santalene zu den Santalolen und sind als bi- und tricyclisches Vetiven zu unterscheiden.

Die neueste Untersuchung wurde von L. Ruzicka, E. Capato und W. H. Huyser[1]) an zwei verschiedenen Vetiverölen, von denen das eine aus Java, das andere aus Réunion stammte, ausgeführt. Beide stimmten in den Bruttoformeln ihrer Bestandteile und auch in deren Kohlenstoffgerüst vollständig überein, nur wurde ein geringer Unterschied in der quantitativen Zusammensetzung festgestellt. Die einzelnen Bestandteile wurden einer Dehydrierung mit Schwefel unterworfen, wobei außer den bereits von anderer Seite festgestellten Verbindungen die Anwesenheit von tertiären Sesquiterpenalkoholen nachgewiesen wurde.

Bei der Prüfung des je zur Hälfte von 120 bis 130° und von 130 bis 140° (12 mm) siedenden Sesquiterpengemisches zeigte es sich, daß in der von 126 bis 127° (12 mm) siedenden Fraktion ein Gemenge von bi- und tricyclischen Kohlenwasserstoffen, in denen jene überwogen, vorlag. Dahingegen bestand

[1]) Recueil trav. chim. des P.-B. 47 (1928), 370.

der Anteil vom Sdp. 132 bis 133° (12 mm) fast ausschließlich aus tricyclischem Sesquiterpen. Bei der Behandlung der ganzen Fraktion vom Sdp. 120 bis 140° mit Schwefel wurde ein blaues von 120 bis 190° siedendes Öl erhalten, aus dem sich über das Pikrat in 15 bis 20 %iger Ausbeute Cadalin (siehe Bd. I, S. 370) gewinnen ließ.

Mindestens die Hälfte der Sesquiterpenalkoholfraktion (Sdp. 140 bis 180° bei 12 mm und 150 bis 170° bei 0,3 mm) besteht aus einem Gemisch, wahrscheinlich primärer Sesquiterpenalkohole, worin der tricyclische Bestandteil stark vorherrscht und der bicyclische nur zu etwa $^1/_{10}$ vorkommt. Diese primären Alkohole sind Vertreter der Untergruppe der hydrierten Naphthalinderivate, die teils dem Cadinen-, teils dem Eudesmoltypus angehören.

Die tertiären Sesquiterpenalkohole, die höchstens $^1/_8$ der ganzen Alkoholfraktion ausmachen, könnten, der Analyse nach, aus einem Gemisch von Verbindungen der Formeln $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{26}O$ bestehen. Durch Erhitzen mit Ameisensäure kann daraus ein Alkohol $C_{15}H_{24}O$ regeneriert werden, der bei der weiteren Behandlung nur Cadalin liefert. Der Alkohol ist also ein Vertreter der hydrierten Naphthalinderivate vom Cadinentypus.

Das vetivensaure Vetivenol (siehe S. 332), das in der von 170 bis 250° (0,3 mm) siedenden Fraktion enthalten war, lieferte bei der Verseifung mit 10 %igem alkoholischem Kali die tricyclische Vetivensäure, ein zähflüssiges Öl von den Eigenschaften: $d_{4°}^{20°}$ 1,0748, $n_{D20°}$ 1,5203, Mol.-Refr. ber. für $C_{15}H_{22}O_2/_1$ = 66,06, gef. 66,27. Durch Kochen der Vetivensäure mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure wird der dickflüssige Äthylester der Vetivensäure gebildet. Beim Behandeln des neutralen Verseifungsprodukts mit Phthalsäureanhydrid wurde ein primärer Alkohol $C_{15}H_{24}O$ erhalten, der in der Hauptmenge von 150 bis 170° (12 mm) siedete. Eine Mittelfraktion vom Sdp. 160 bis 162° (12 mm) zeigte die Konstanten: $d_{4°}^{15°}$ 1,0186, $n_{D15°}$ 1,5251, Mol.-Refr. ber. für $C_{15}H_{24}O/_1$ = 65,92, gef. 66,26.

Verfälschung. Über zwei Verfälschungen des Vetiveröls berichten Schimmel & Co. In dem einen Falle[1]) wurde die Gegenwart von etwa 80 % Ricinusöl festgestellt, im anderen[2]) war Glycerinacetat als Zusatz gewählt worden. Beide Male wurde man auf die Verfälschung unter anderem durch die starke Erhöhung der Esterzahlen aufmerksam.

Handel und Statistik. Es wurden ausgeführt von Vetiverwurzeln aus Java und Madura[3]):

Jahr	kg	Jahr	kg
1913	28877	1923	46660
1920	50568	1924	71385
1921	14605	1925	143395
1922	28031		

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1916**, 60.
[2]) Ebenda **1922**, 77.
[3]) Chem. Industrie **51** (1928), 421.

Über die Ausfuhr von Vetiveröl aus Réunion unterrichten folgende Zahlen[1]):

Jahr	kg	Jahr	kg	Jahr	kg
1911 . . .	800	1919 . . .	7500	1924 . . .	6500
1912 . . .	1200	1920 . . .	7100	1925 . . .	9600
1916 . . .	3700	1921 . . .	7800	1926 . . .	10500
1917 . . .	5300	1922 . . .	5400	1927 . . .	13040
1918 . . .	4500	1923 . . .	8600		

Die Hauptbestimmungsländer waren Frankreich und Holland.

Citronellöle.

Botanische Herkunft. Citronellöl[2]) wird aus dem Grase von *Cymbopogon nardus* Rendle destilliert. Der Name *Nardus* rührt daher, daß verschiedene Botaniker diese Pflanze für die „*Nardus Indica*" der Alten hielten. Linné hatte sie ursprünglich *Andropogon nardus* benannt, die Bezeichnung *Cymbopogon nardus* ist neuerdings wieder von O. Stapf[3]) eingeführt worden. Von anderer Seite wurde das Gras auch mit dem alten *Calamus aromaticus*[4]) in Verbindung gebracht. Nicolaus Grimm, der am Ende des 17. Jahrhunderts als Arzt in Colombo lebte, nannte das Gras *Arundo Indica odorata.* Er wußte, daß es in Mengen in der Nähe von Colombo wuchs, und daß daraus ein ätherisches Öl destilliert wurde. In der Folgezeit ist das Citronellgras oft mit Lemongras verwechselt worden.

Mit Ausnahme von Ceylon, wo es auch wild vorkommen soll[5]), findet sich Citronellgras nur im kultivierten Zustande, und

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1928**, 103. — Chem. Industrie **51** (1928), 730, 1132.

[2]) Die außerordentlich inhaltreiche, mit vielen Tabellen und Abbildungen ausgestattete Schrift von H. W. Hofstede (Citronella-Olie, Departement van Landbouw, Nijverheid en Handel. Mededeelingen van de Afdeeling Nijerverheid Nr. 4. Buitenzorg 1928) konnte leider hier nicht mehr berücksichtigt werden.

[3]) The Oil Grasses of India and Ceylon. Kew Bull. **1906**, 297; Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 20.

[4]) Nach Royle kommt dieser Name dem Palmarosagras, *Cymbopogon Martini* Stapf zu; er schlug daher für dieses die Bezeichnung *Andropogon calamus aromaticus* vor (vgl. Stapf, *loc. cit.* S. 336).

[5]) J. F. Jowitt, Annals of the Royal Botanic Gardens, Peradeniya, Bd. IV, Teil IV, Dezember **1908**, S. 185.

zwar wird es besonders im südlichen Teile von Ceylon, auf der Halbinsel Malakka und auf Java angebaut; diese Länder liefern die Citronellöle des Handels. In neuerer Zeit sind Anbauversuche in Westindien, auf den Seychellen, den Südseeinseln, in Burma, auf Sumatra und auf Celebes gemacht worden. Auch im tropischen Ostafrika soll das Gras häufig vorkommen[1]).

Die Mutterpflanze der Citronellgräser ist wahrscheinlich das auf Ceylon vorkommende wilde Managras, *Cymbopogon confertiflorus* Stapf.

Citronellgras wird zur Gewinnung des Handelsöls in zwei Varietäten gebaut: *„Maha Pengiri" (Maha Pangiri)*[2]) und *„Lenabatu" (Lana Batu).* Die erstere Sorte wird auch als „altes Citronellgras" oder „Winters Gras" bezeichnet, da sie früher auf Ceylon nur von Winter, einem bekannten Citronellöl-Destillateur in Baddagama, angebaut worden ist, während ihre hauptsächliche Kultur auf die Halbinsel Malakka und vor allem auf Java entfällt. Dieses Gras kommt nach Jowitt[3]) auch wild auf Ceylon vor und bildet neben dem Managras (siehe S. 372) eine besondere Abart für sich; durch Kreuzung[4]) mit letzterem ist daraus vielleicht die dritte Varietät, das Lenabatugras, hervorgegangen. Morphologisch sind Maha Pengiri und Lenabatu nach Stapfs Beobachtungen nicht voneinander zu unterscheiden, doch zeigen sich Unterschiede im Habitus der beiden Pflanzen und besonders in den darin enthaltenen ätherischen Ölen. Aus diesem Grunde werden denn auch die beiden Varietäten botanisch unterschieden, und zwar heißt die Maha Pengiri-Art *Cymbopogon Winterianus* Jowitt (*Andropogon nardus Java* de Jong), die Lenabatu-Art *C. nardus* Rendle, *lenabatu* (*A. nardus Ceylon* de Jong).

Das Maha Pengiri-Gras liefert das Java-Citronellöl, es wird aber neuerdings auch auf Ceylon in steigendem Maße angepflanzt.

Die Lenabatu-Varietät, die auch als „neues Citronellgras" bezeichnet wird und die Hauptmenge des Ceylon-Citronellgrases bildet, liefert vorwiegend das gewöhnliche, als Ceylon-Citronellöl bekannte Handelsprodukt.

---

[1]) A. Moller, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 7 (1897), 501.

[2]) *Maha* bedeutet groß und unter *Pangiri* versteht man den Öldampf, der beim Pressen von Orangen- oder Citronenschalen auftritt.

[3]) *Loc. cit.*

[4]) Vgl. auch Bull. Imp. Inst. **10** (1912), 299.

182. Ceylon-Citronellöl.

Kultur. Ein zusammenfassendes Referat über die Citronellölindustrie auf Ceylon von B. Samaraweera[1]), das auf einer Versammlung der Landwirtschaftlichen Gesellschaft Ceylons von A. Jayasuriya verlesen wurde, enthält wertvolle Angaben über die Kultur des Grases. Das Maha Pengiri-Gras (vgl. S. 336) liefert ein an aromatischen Substanzen reiches Öl in guter Ausbeute; die Pflanze erfordert aber einen verhältnismäßig fetten Boden und viel Pflege und muß häufig verpflanzt werden. Das „Lenabatu" gibt ein weniger aromatisches Öl in geringerer Ausbeute und von geringerem Wert; dafür gedeiht aber die Pflanze auf magerem Boden und erfordert kein Umpflanzen. Da die Hauptmenge des auf Ceylon gewonnenen Öls von „Lenabatu" stammt, ist es erklärlich, daß das Ceylon-Citronellöl geringeren Handelswert besitzt als das Java- und Singapore-Citronellöl. Eine Änderung hierin wird wohl allmählich eintreten, da jetzt auf Ceylon, wie bereits erwähnt, „Maha Pengiri" immer mehr angepflanzt wird[2]).

Für die Kulturen wird ein nicht zu dichtes Pflanzen empfohlen, etwa 15000 Pflanzen auf den Acker[3]); dem Entwässern und Düngen des Bodens, sowie dem Jäten des Unkrauts ist mehr Beachtung zu schenken. Da es vorkommt, daß zur Zeit der Reisernte Pflanzungen von Citronellgras ganz oder teilweise verderben, weil billige Arbeitskräfte fehlen, ist es ratsam, Mähmaschinen einzuführen, um die Produktionskosten zu vermindern. Zur Destillation wird nicht das frisch geschnittene Gras verwendet, das ein unangenehm riechendes Öl liefert, sondern trocknes, welches Öl von angenehmem Geruch ist; beim Trocknen muß eine Gärung oder Fäulnis sorgfältig vermieden werden. Auf den Plantagen werden 4 oder nur 3 Schnitte jährlich gemacht; letzteres ist vorzuziehen. Die Ausbeute an Öl wächst bis zum dritten Jahre der Pflanzungen und beträgt jährlich etwa 71 Pfund 3 Unzen vom Acker. Nach dem dritten Jahre fällt die Ölausbeute ständig, obgleich das Gras sehr gut steht.

[1]) Oil Paint and Drug Reporter **70** (1906), 25. — The Times of Ceylon vom 3. April 1906; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 16; April **1907**, 27.

[2]) Chemist and Druggist **84** (1914), 3; **100** (1924), 845; **103** (1925), 463. — Volkart Bros., Drug Markets **19** (1926), 830.

[3]) 1 Acker, *acre* = 40,467 Ar.

Fig. 26.
Citronellgrasernte auf Ceylon.

Fig. 27.
Alte Citronellöl-Destillationsanlage auf Ceylon.

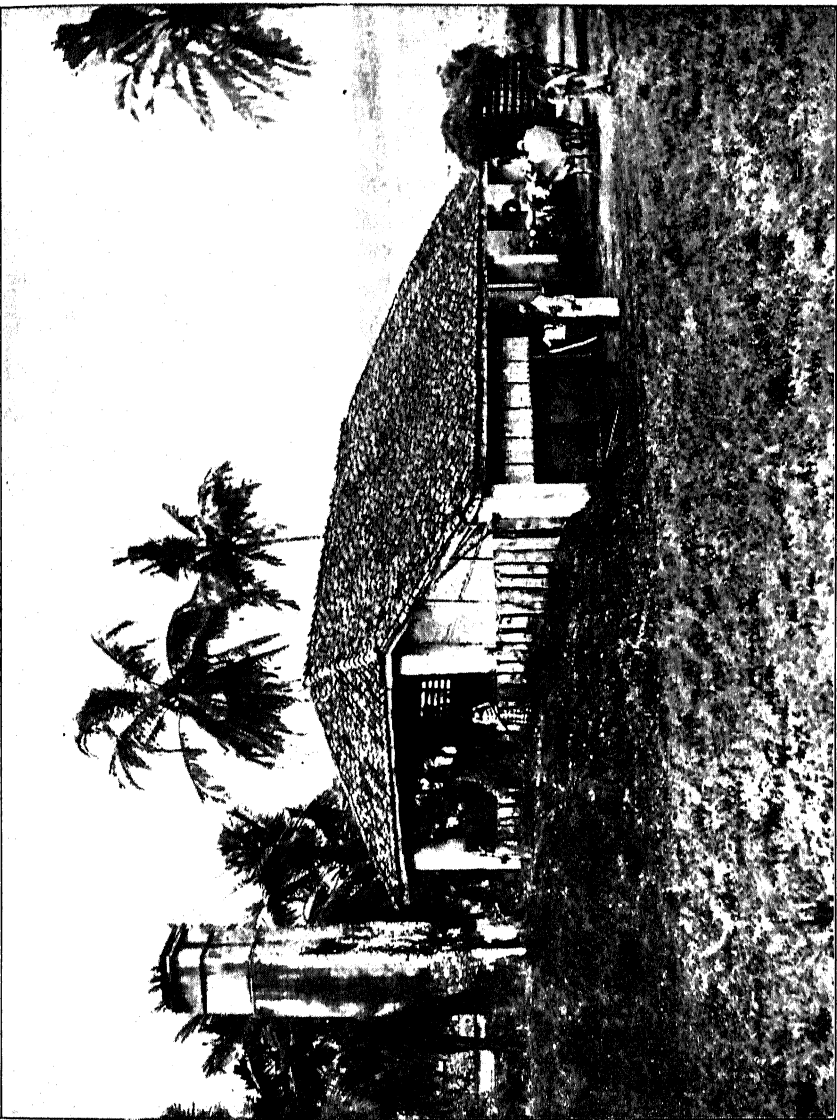



Fig. 28.
Neue Citronellöl-Destillationsanlage auf Ceylon.

Von besonderem Einfluß auf Citronellgras sind auch die meteorologischen Verhältnisse. In den weniger hoch gelegenen Gegenden erhält man ein gutes Öl und eine größere Ausbeute, als die gleiche Pflanze in höheren Gegenden liefern würde.

Die Kultur des Citronellgrases wird auf Ceylon ausschließlich in der Süd-Provinz betrieben und erstreckt sich, wie aus der Karte zu ersehen ist, hier der Hauptsache nach auf die Gebiete zwischen der Straße Galle-Akuressa westlich und dem Walawi Ganga östlich. Das Gras findet man auf den Hügelabhängen angepflanzt. Die einzelnen Grasbüschel wachsen etwa 1 m hoch in geringen, unregelmäßigen Abständen voneinander. Nach Schätzung der Regierung sind heute etwa 32880 Acker mit Citronellgras bepflanzt.

Die Pflanzen bedürfen wenig oder gar keiner Pflege, vorausgesetzt, daß durch regelmäßiges Ernten das Samentreiben verhindert wird, da sonst die Büschel zu dicht wachsen und im Innern gelb werden und verderben. Das Gras wird eigentlich während des ganzen Jahres geschnitten, es sind aber 3 Haupterntezeiten festzustellen, die auf Juni/Juli, September/Oktober und Januar/Februar entfallen.

Den Ertrag schätzt man auf 16—20 Flaschen (zu 22 Unzen) vom Acker für die Sommer- und 5—10 Flaschen für die Winterernte. Genaue Angaben lassen sich hierüber kaum machen, denn die Ausbeute hängt natürlich auch wesentlich vom Wetter und vom Alter und der Lage der Anpflanzungen ab. So z. B. soll eine Kultur, selbst bei günstigsten Witterungs- und Bodenverhältnissen immer weniger Öl geben, je älter sie wird. Hat eine Plantage die Altersgrenze von 15 Jahren erreicht, so sind Neupflanzungen nötig, wenn sie rentieren soll.

Nach C. Chalot[1]) rechnet man durchschnittlich mit einer Ausbeute von 5000 kg Kraut pro Hektar und Schnitt.

Gewinnung. Die Destillationsanlagen sind stets am Fuße von Hügelketten gelegen, wo Wasser von möglichst niedriger Temperatur in genügender Menge vorhanden ist.

Unter einem langen Sonnenschutzdache befindet sich ein Dampfkessel mit Sicherheitsventil und Wasserstandzeiger, der auf solidem Fundamente ruht. Daneben stehen auf einem Podium

[1]) L'Agronomie coloniale **16** (1927), 297.

Aufriß.

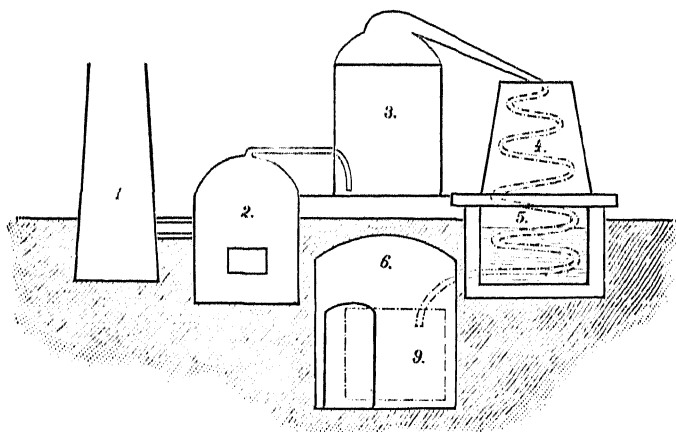



Fig. 29.

Grundriß.

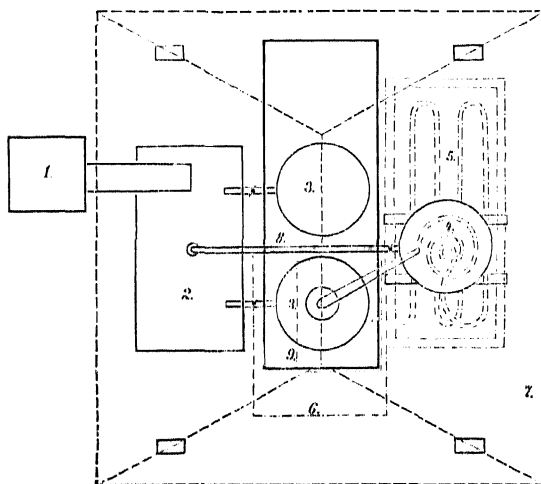



Fig. 30.

1. Schornstein. 2. Dampfkessel. 3. Destillierblasen. 4. Kühler. 5. Wasserkühlbassin. 6. Verschlossener Wasserraum zur Aufbewahrung des Destillats. 7. Schutzdach. 8. Kesselspeiserohr. 9. Behälter zur Aufbewahrung des Destillats.

zwei eiserne, meist 6 bis 7 Fuß hohe zylindrische Destillierblasen von 3 bis 4 Fuß Durchmesser mit einem gemeinsamen, auswechselbaren Helm, davor ein großes Holzfaß mit der Kühlschlange und darunter, in die Erde eingelassen, ein Wasserbassin. Ein weiterer Behälter, der zur Aufnahme des Destillats dient und unter Schloß und Riegel noch unterhalb des erwähnten Wasserbehälters liegt, vervollständigt die Anlage, die in nachstehenden beiden Skizzen (Fig. 29 u. Fig. 30, S. 341) wiedergegeben wird.

Die Destillierweise ist die direkte Dampfdestillation ohne Wasserzusatz. Das durch die Kühlschlange vorgewärmte Kühlwasser wird zum Speisen des Kessels verwendet, während das untere in die Erde eingelassene Bassin, durch das die Kühlschlange ebenfalls in mehreren Windungen geleitet ist, dazu dient, eine völlige Abkühlung zu erzielen. Merkwürdig ist, daß das Destillat, so wie es den Kühler verläßt, also ungetrennt, im verschlossenen Behälter aufbewahrt wird. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit besucht der Besitzer selbst seine verschiedenen Anlagen, um das Öl abzuschöpfen. Das Destillationswasser läßt man einfach ablaufen, sobald man Raum für neues haben muß.

Eine Füllung trocknen Grases, denn nur solches wird zur Destillation gebraucht, wird in ungefähr 6 Stunden destilliert.

Als Brennmaterial wird das ausdestillierte und an der Sonne getrocknete Gras verwendet. Die Süd-Provinz der Insel ist äußerst arm an Holz, aus diesem Grunde muß auch mit dem Eintreten der Regenzeit die Destillation eingestellt werden, denn dann kann das ausdestillierte Gras nicht mehr getrocknet werden.

Ein Apparat von 7 Fuß Höhe und 4½ Fuß Durchmesser liefert ungefähr 16 bis 20 Flaschen zu 22 Unzen an einem Tage, also 360 bis 440 Unzen. Das Material wird nie gewogen, man füllt einfach den Apparat und fängt dann an zu destillieren. Nach Chalot[1]) beträgt die durchschnittliche Ausbeute 3,75 bis 4 kg Öl aus 1000 kg Gras, d. i. 0,37 bis 0,4 %.

Außer den oben geschilderten Dampfdestillier-Apparaten sollen in einigen Gegenden auch Apparate mit direkter Feuerung in Betrieb sein, jedenfalls wird aber weitaus die größte Menge Citronellöl heute durch Dampfdestillation gewonnen. Wird über

---

[1]) *Loc. cit.*

freiem Feuer destilliert, so ist natürlich auch ein Zusatz von Wasser notwendig. Noch ist zu bemerken, daß das Gras vor der Destillation nicht besonders getrocknet wird; doch ist es nie feucht, wenn es in den Apparat kommt, weil von dem Augenblick, wo es geschnitten wird, bis zum Beginn der Destillation meist mehrere Stunden verstreichen, was bei einer Hitze von 65 bis 70° C. an der Sonne genügt, um dem Grase einen guten Teil seiner Feuchtigkeit zu entziehen.

Die vorstehend geschilderten Produktionsdistrikte werden durch die beigefügte Karte näher veranschaulicht. Die Zahl der auf Ceylon in Gang befindlichen Destillierapparate wird auf 500 bis 600 geschätzt.

Eigenschaften. In ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden sich die Öle der beiden Citronellgräser sehr erheblich voneinander. Ceylon-Citronellöl (Lenabatuöl) ist eine gelbe bis gelbbraune, manchmal durch Kupfer grün gefärbte Flüssigkeit. Oft werden ursprünglich braune Öle durch Stehen an der Luft grün; dies tritt nicht ein, wenn man das Kupfer durch Schütteln mit verdünnten wäßrigen Säuren entfernt[1]). Der Geruch des Öls ist eigenartig und sehr anhaftend; häufig wird er als melissenartig bezeichnet, was aber unzutreffend ist, da die Melisse nach Citral und nicht nach Citronellal, dem Träger des Citronellgeruchs, riecht. Das spezifische Gewicht liegt zwischen 0,900 und 0,920, nur ausnahmsweise ist es bei reinen Ölen niedriger, bis herab zu 0,898; α_D — 7 bis —22° $n_{D20°}$ 1,479 bis 1,494; Gehalt an sog. Gesamtgeraniol (Geraniol + Citronellal) bei guten Ölen nicht unter 57 %, und zwar 26 bis 38,8 % Geraniol und 5,4 bis 15,8 % Citronellal. Zuweilen sinkt der Gesamtgeraniol-Gehalt bei sonst normalen Handelsölen bis herab zu 54 %. Das Öl gibt mit 1 bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols eine klare Lösung, die auch bei Zusatz bis zu 10 Vol. klar bleibt oder nur eine leichte Opalescenz zeigt, doch kommt es im letzteren Falle, selbst bei längerem Stehen in verschlossenen Gefäßen, nie zur Abscheidung von Tröpfchen (Schimmels Löslichkeitstest).

Eine bestimmte Verseifungszahl gibt Citronellöl nicht, da man wegen der langsamen Zersetzung des Citronellals durch das Alkali je nach der Dauer des Kochens verschiedene Resultate erhält.

[1]) Umney, Pharmaceutical Journ. III. 21 (1891), 922.

Zusammensetzung. Ceylon-Citronellöl ist ein sehr kompliziertes Gemisch von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Bestandteilen.

An Terpenen enthält es etwa 10 bis 15 %. In den von 157 bis 164° siedenden Anteilen findet sich Camphen[1]).

Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung dieser Fraktion erhält man neben flüssigen Produkten ein festes Chlorid, aus dem beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 100° glatt Camphen entsteht. Beim Behandeln derselben Fraktion mit Eisessig und Schwefelsäure entsteht Isoborneol (Smp. 212°)[2]). Werden die von 158 bis 162° übergehenden Anteile mit Mercuriacetat[3]) oxydiert, so bildet sich eine Quecksilberverbindung, die durch Schwefelwasserstoff zersetzt, festes Camphen liefert[4]). Später ist es Schimmel & Co.[5]) gelungen, festes Camphen direkt durch Fraktionieren aus dem Öle abzuscheiden. Die bei 160 bis 163° siedenden Anteile lieferten, wie auch die bei 164 bis 168° siedenden, bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung Camphencamphersäure vom Smp. 142°. Das bei der Oxydation nicht veränderte Öl wurde bei der Wasserdampfdestillation im Kühler fest und zeigte nach dem Reinigen aus Alkohol alle Eigenschaften des gewöhnlichen Camphens. Es schmolz bei 49 bis 50°; $[\alpha]_D$ betrug −173°22′ in 10,2 %iger Chloroformlösung. Da die niedrigst siedenden Fraktionen weder α- und β-Pinen noch Sabinen enthalten, so muß angenommen werden, daß sie in größerer Menge noch ein andres Terpen, vielleicht ein isomeres Camphen, einschließen, das unter Umständen in Derivate des gewöhnlichen Camphens übergeht.

Von Terpenen sind außerdem noch nachgewiesen Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124[1]) bis 125°[6])) und l-Limonen[5]) (Tetrabromid; Nitrolbenzylaminderivat, Smp. 92 bis 93°). Beim Fraktionieren sind ferner Terpengemenge von sehr niedrigem spezifischem Gewicht beobachtet worden, was auf Anwesenheit eines neuen Terpens schließen läßt; seine Isolierung ist aber bisher noch nicht gelungen[5]).

Von den sauerstoffhaltigen Bestandteilen ist zunächst das im Vorlauf spurenweise vorhandene Methylheptenon (Semicarbazon, Smp. 134 bis 135°) zu erwähnen.

Der an der Hervorbringung des Citronellgeruchs am stärksten beteiligte, daher für das Citronellöl charakteristische Bestandteil

[1]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 16.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1899**, 12.
[3]) L. Balbiano u. V. Paolini, Berl. Berichte **35** (1902), 2995.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 85.
[5]) Ebenda April **1912**, 40.
[6]) Ebenda Oktober **1899**, 15.

80° Östl. Länge von Greenwich
30'
Est de Greenwich 81°
WESTERN PROVINCE
PROVINCE OF SABARAGAMUA
PROVINCE OF UVA
Galle District
SOUTHERN PROVINCE
Matara District
Hambantota District
Bentota Ganga
Gin Ganga
Kulanda Ova
Walawe Ganga
Bentota
Ambalangoda
Hikkaduwa
Baddagama
Gintota
Pte DE GALLE
Welligama
MATURA
Tangalla
Hambantota
Dondra Head
INDISCHER OZEAN
Die Citronella-Distrikte auf CEYLON.
Maßstab 1 : 740000.
0 5 10 15 20 Kilometer.
Eisenbahn
Telegraph
Straßen u. Wege
Dampferlinie.
Die Citronella-Öl Produktion auf Ceylon.
80°
30'
Longitude East of Greenwich 81°
6°

ist das **Citronellal.** Es ist ein Aldehyd der Formel $C_{10}H_{18}O$, der, obwohl nur zu 5 bis 16 % im Öle enthalten, doch zuerst die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich lenkte.

Wegen der Unbeständigkeit des Aldehyds haben sich im Laufe der Zeit der Name sowie die Ansichten über die Zusammensetzung des Citronellals mehrfach geändert.

J. H. Gladstone[1]) fand den Siedepunkt des „Citronellols", wie er den Körper nannte, bei 199 bis 205° und stellte die Formel $C_{10}H_{16}O$ auf. C. R. A. Wright[2]) gibt als Siedepunkt 210° an. Die von ihm ausgeführte Elementaranalyse stimmt auf $C_{10}H_{18}O$. Kremers[3]) isolierte durch Ausschütteln mit Alkalibisulfit und Abscheiden durch Säuren einen ganz unkonstant siedenden Aldehyd, den er für Heptylaldehyd ansah. Schimmel & Co[4]) nannten den aus der Bisulfitverbindung durch Soda regenerierten, von 205 bis 210° siedenden Körper „Citronellon", ließen es jedoch unentschieden, ob er der Klasse der Ketone oder der Aldehyde zuzuzählen sei. Für die letztere Ansicht sprach sich Dodge[5]) aus, ohne jedoch den Beweis für die Aldehydnatur des „Citronella-Aldehyds" zu führen. Diesen erbrachte Semmler[6]), indem er das „Citronellon" durch Oxydation in eine Säure mit einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen, die Citronellasäure, $C_{10}H_{18}O_2$ überführte, weshalb man jetzt den Körper mit dem rationelleren, seine chemische Natur bezeichnenden Namen „Citronellal" belegt. Das Citronellal des Citronellöls ist rechtsdrehend. Eigenschaften und Verbindungen s. Bd. I, S. 517.

Gleichzeitig mit dem Citronellal geht bei der fraktionierten Destillation ein in der Vorlage erstarrender Körper über, der aus l-Borneol[7]) (Phenylurethan, Smp. 138°) besteht. Daneben findet

---

[1]) Journ. chem. Soc. **25** (1872), 1 ff. — Pharmaceutical Journ. III. **2** (1872), 746; Jahresb. f. Chemie **1872**, 815.

[2]) Pharmaceutical Journ. III. **5** (1874), 233. Gladstone ebenso wie Wright geben irrtümlicher Weise als Stammpflanze des Citronellöls *Andropogon schoenanthus* an. Aus ihren Arbeiten geht aber mit genügender Sicherheit hervor, daß sie wirklich Citronellöl in Händen hatten und nicht das Öl von *A. schoenanthus.* Umgekehrt bezieht sich die „Untersuchung des Öls von *Andropogon iwarancusa*" von Stenhouse (Liebigs Analen **50** [1844], 157), das von ihm als ostindisches Grasöl bezeichnet wird, nicht etwa auf das Palmarosaöl, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach auf Citronellöl. Vgl. „Über Palmarosaöl" von E. Gildemeister und K. Stephan. Arch. der Pharm. **234** (1896), 323.

[3]) Proceed. Americ. pharm. Ass. **35** (1887), 571; Chem. Zentralbl. **1888**, 898.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1888**, 17.

[5]) Dodge stellte die richtige Formel $C_{10}H_{18}O$ auf. Americ. chem. Journ. **11** (1889), 456 ff.; Chem. Zentralbl. **1890**, I. 127.

[6]) Berl. Berichte **26** (1893), 2254.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 43.

sich ein linaloolartig riechender Körper, der zwar bei der Oxydation Citral (Citrylidencyanessigsäure, Smp. 120 bis 121°) liefert, der aber, entgegen einer früheren Annahme[1]), kein Linalool zu sein scheint.

In einer möglichst von Borneol befreiten Fraktion vom Sdp. 218 bis 230° ist es gelungen, Nerol (Tetrabromid, Smp. 116 bis 118°)[2]), allerdings in untergeordneter Menge, nachzuweisen. Die nun folgende Fraktion, die einen bedeutenden Teil des Öls ausmacht, besteht aus Geraniol[3]). Man kann diesen Alkohol durch Behandeln der entsprechenden Anteile mit Chlorcalcium und Zersetzen des gereinigten Chlorcalcium-Geraniols mit Wasser rein erhalten. Destilliert man weiter, so geht ein Öl über, das aus einem Gemisch von Estern des d-Citronellols und Geraniols besteht. Citronellol (Silbersalz der Phthalestersäure, Smp. 125 bis 126°) kommt nicht frei, sondern an Essigsäure und wahrscheinlich auch an n-Buttersäure gebunden vor. Geraniol ist als Acetat zugegen[2]).

Methyleugenol[4]) ist in den höchst siedenden Anteilen enthalten und durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Veratrumsäure (Smp. 179°) und Überführung in Methylisoeugenol (Dibromid, Smp. 102°) nachgewiesen worden.

Schüttelt man die bereits erwähnten höchst siedenden Anteile zur Entfernung des Methyleugenols wiederholt mit 70%igem Alkohol aus und destilliert das Zurückbleibende nochmals, so erhält man schließlich zwei Fraktionen, die der Hauptsache nach aus zwei rechtsdrehenden Sesquiterpenen bestehen[5]). Das niedriger siedende, das aber noch nicht ganz frei von Sauerstoff war, hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 157° (15 mm), $d_{15°}$ 0,8643, α_D + 1° 28′, $n_{D15°}$ 1,51849. Bei gewöhnlichem Druck siedet die Verbindung bei 270 bis 280° unter starker Zersetzung. Ihrem ganzen Verhalten nach scheint sie der aliphatischen Reihe anzugehören, und man kann wohl annehmen, daß sie identisch ist mit dem von Semmler und Spornitz[6]) im Java-Citronellöl nachgewiesenen Sesquicitronellen (s. Bd. I, S. 371).

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 17.
[2]) Ebenda April 1912, 40 bis 45.
[3]) Ebenda Oktober 1893, 12.
[4]) Ebenda Oktober 1898, 17; Oktober 1899, 18.
[5]) Ebenda Oktober 1899, 19.
[6]) Berl. Berichte 46 (1913), 4025.

Aus der höher siedenden Fraktion wurde durch sorgfältiges Fraktionieren unter vermindertem Druck ein zweites Sesquiterpen[1]) erhalten, das folgende Eigenschaften zeigte: Sdp. bei 760 mm 272 bis 275°, bei 16 mm 170 bis 172°, $d_{15°}$ 0,912, $\alpha_D + 5° 50'$. Bei der geringen Differenz der Siedepunkte (etwa 8°) gelang es nicht, diesen Körper frei von dem leichten Sesquiterpen zu erhalten.

Es mag noch erwähnt werden, daß Schimmel & Co. eine Beobachtung gemacht haben, die auf die Anwesenheit von Thujylalkohol hindeutet. Bei der Oxydation der linaloolähnlich riechenden Fraktion (s. S. 346) mit Chromsäure entstand neben Citral ein thujonartig riechender Körper, der ein bei 179 bis 182° schmelzendes Semicarbazon gab. (Über den Schmelzpunkt der Thujonsemicarbazone s. Bd. I, S. 577.) Der Versuch, den von 202 bis 210° siedenden, nach Thujylalkohol riechenden Anteil mit Permanganat zur Thujaketonsäure zu oxydieren, war erfolglos[2]).

Bei der Gewinnung von Geraniol aus Ceylon-Citronellöl hat F. Elze[3]) in untergeordneter Menge eine Fraktion vom Sdp. 150 bis 165° (5 mm) erhalten, aus der sich nach Verseifung und Destillation mit Wasserdampf unter schweren Verlusten ein Öl gewinnen ließ, das beim Behandeln mit Phthalsäureanhydrid und Verarbeitung des Phthalats in üblicher Weise Farnesol lieferte. Der Alkohol zeigte die Konstanten: Sdp. 145 bis 146° (5 mm), $d_{15°}$ 0,895, α_D inaktiv. Er kommt sowohl frei als auch in verestertem Zustand im Öl vor, und zwar in einer Menge von 0,2 bis 0,3 %.

Prüfung. Die Qualität eines Citronellöls läßt sich am besten durch quantitative Bestimmung der acetylierbaren Bestandteile, Geraniol, Nerol, Citronellol, Borneol und Citronellal, beurteilen, die man hier unter dem Namen Gesamtgeraniol zusammenfaßt. Je höher der Gehalt an diesem, um so wertvoller ist das Öl. Ganz korrekt ist bei Citronellöl die Bezeichnung Gesamtgeraniol nicht, denn, wie gesagt, treten beim Acetylieren neben Geraniol auch andere Alkohole sowie das Citronellal in Reaktion, das sich beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Isopulegylacetat umlagert, wobei, wie Semmler[4]) gezeigt hat, zunächst das Enolacetat und das Diacetat des Citronellals gebildet werden;

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 19.

[2]) Ebenda April 1912, 43.

[3]) Chem.-Ztg. 37 (1913), 1422.

[4]) Berl. Berichte 42 (1909), 2014.

außerdem werden gleichzeitig auch die als Ester im ursprünglichen Öl vorhandenen Alkohole mitbestimmt. Immerhin hat sich der Ausdruck vollkommen eingebürgert und kann der Einfachheit halber in der Praxis beibehalten werden. Die Ausführung der Bestimmung, die genau eingehalten werden muß, ist im ersten Bande dieses Werkes (S. 724) beschrieben worden.

Die Dauer der Verseifung und der der Acetylierung muß je 2 Stunden betragen, da man sonst um 1 bis 5% und noch mehr[1]) zu niedrige Werte erhält. Aus dem gleichen Grunde ist auch ein längeres Acetylieren zu vermeiden. Die Methode ist von Schimmel & Co. an Gemischen von bekanntem Geraniol- und Citronellalgehalt auf ihre Zuverlässigkeit hin geprüft worden.

J. Dupont und L. Labaune[2]) studierten die Acetylierung von Citronellal unter verschiedenen Bedingungen. Sie bestätigten die Beobachtung[3]), daß bei Gegenwart von 2 g geschmolzenem Natriumacetat für jede 10 ccm Citronellal und Essigsäureanhydrid ein Maximum an Estern erhalten wird.

Es sei noch besonders auf die Notwendigkeit hingewiesen, einwandfreie Chemikalien bei der Acetylierung zu verwenden, also hochprozentiges Essigsäureanhydrid (s. Bd. I, S. 725) und vollständig entwässertes Natriumacetat. Beim Abmessen des Anhydrids benutzt man Pipetten mit doppelt durchbohrtem Glashahn (Bd. I, S. 724, Anm. 3).

Zur gesonderten Bestimmung der hier kurz als Geraniol bezeichneten primären Alkohole haben Schimmel & Co.[4]) ein Verfahren ausgearbeitet, das auf dem verschiedenen Verhalten von Geraniol und Citronellal zu Phthalsäureanhydrid beruht; während ersteres mit dem Phthalsäureanhydrid leicht unter Bildung eines sauren Esters reagiert, findet mit dem Citronellal keine Umsetzung statt.

Die Vorschrift zu dieser Bestimmung ist im I. Bd., S. 734 angegeben. Dort findet sich auch die von Radcliffe und

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 158. Vgl. auch A. W. K. de Jong, *Andropogon nardus* Java. Teysmannia 1908, 1.

[2]) Chimie et Industrie 17 (1927), 905.

[3]) Siehe Bd. I, S. 731.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 20. Vgl. auch ebenda Oktober 1912, 39.

Chadderton befürwortete Ersetzung des Benzols als Lösungsmittel durch Pyridin [1]).

Da im Citronellöl neben Geraniol noch andre Alkohole (z. B. Isopulegol, das durch Umlagerung aus Citronellal entstanden ist) teils frei, teils verestert vorkommen, die zwar bei der Acetylierung, nicht aber beim Behandeln des Öls mit Phthalsäureanhydrid in Reaktion treten, so ist es klar, daß sich der Citronellalgehalt nicht aus der Differenz von Gesamtgeraniol und Geraniol ergibt, sondern auf besondre Weise bestimmt werden muß. Hierzu sind verschiedene Verfahren empfohlen worden, von denen an erster Stelle das von J. Dupont und L. Labaune [2]) angeführt werden soll. Es beruht darauf, daß man zunächst das Citronellal in das Oxim überführt, hierauf das Öl acetyliert und dann die Esterzahl des acetylierten Öls bestimmt. Beim Erhitzen des oximierten Öls mit Essigsäureanhydrid geht das Citronellaloxim in Citronellsäurenitril über, und dieses ist auch in der Hitze gegen das Alkali beständig, sodaß durch die Verseifung nur die Menge der vorhandenen Ester festgestellt wird. Man verfährt folgendermaßen: 10 g Citronellöl werden zunächst bei gewöhnlicher Temperatur (15 bis 18°) 2 Stunden mit einer Hydroxylaminlösung [3]) geschüttelt. Das oximierte Öl wird wieder getrocknet und hierauf acetyliert, wobei aber jetzt nur 1 Stunde gekocht wird [4]). Aus der Ester-

[1]) Anmerkung während der Korrektur. Die Anwendung von Pyridin wird neuerdings von A. Reclaire und D. B. Spoelstra ebenfalls sehr empfohlen. (Verdere Mededeelingen over de Bepaling von het z. g. „Totaal-Geraniol-Gehalte" in Java-Citronellaolie en over het analytisch Onderzoek van die Olie in het Algemeen. De Indische Mercuur van 20. Juni 1928, No. 25.)

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils, April 1912, 3. Die Autoren empfehlen ihre Methode zur direkten Bestimmung des Geraniols; tatsächlich werden aber dabei sämtliche im Citronellöl vorhandenen Alkohole bestimmt, sodaß man sich dadurch unter Berücksichtigung des Gesamtgeraniols über den Citronellalgehalt unterrichten kann.

[3]) Hydroxylaminlösung: Man löst 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und 12 g Kaliumcarbonat in je 25 g Wasser, vermischt die Lösungen und filtriert.

[4]) Nach vergleichenden Versuchen von Schimmel & Co. kann man sich die vorherige Zubereitung der Hydroxylaminlösung und das längere Schütteln ersparen. Man übergießt 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und 12 g Kaliumcarbonat in einer Flasche mit 50 ccm Wasser, setzt sofort 10 g Citronellöl hinzu und schüttelt nun erst 5 bis 10 Minuten durch, wobei die Mischung zweckmäßig auf einer Temperatur von etwa 40° gehalten wird (durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad). Wichtig ist, daß das Hydroxylamin im statu nascendi auf das Citronellal einwirkt.

zahl des acetylierten Öls ergibt sich dann der Gehalt an Alkohol $C_{10}H_{18}O$ und durch Subtraktion vom sog. Gesamtgeraniol der an Citronellal. Da die Mol.-Gewichte von Citronellal (154) und Citronellsäurenitril (151) nahezu übereinstimmen, so kann bei der Berechnung die Umwandlung des Citronellals unberücksichtigt bleiben.

Bei dem während der Acetylierung von Citronellöl stattfindenden Übergang des Citronellals in Isopulegylacetat treten, wie bereits erwähnt, Citronellal-enolacetat und -diacetat als Zwischenstufen auf, wobei von letzterem nach A. Reclaire und D. B. Spoelstra[1]) stets wechselnde Mengen in dem Acetylierungsgemisch zurückbleiben. Infolgedessen variieren die Acetylierungszahlen und fallen je nach der Menge des vorhandenen Diacetats mehr oder weniger zu hoch aus. Hierdurch erklären sich nach Reclaire und Spoelstra auch die Unstimmigkeiten, die bei der Bestimmung des sogenannten Gesamtgeraniols im Java-Citronellöl auftreten. Die Autoren schlagen darum zur Bestimmung des Gesamtgeraniols (Geraniol und andre Alkohole + Citronellal) folgende Methode vor: In einem Teil des nach dem Verfahren von Dupont und Labaune oximierten Öls bestimmt man den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl, woraus sich der Citronellalgehalt berechnen läßt. In einem andern Teil des oximierten Öls ermittelt man durch zweistündiges Acetylieren und zweistündiges Verseifen den Prozentgehalt an alkoholischen Bestandteilen. Die Summe der beiden Resultate (Citronellalgehalt + Alkoholgehalt) entspricht dem sogenannten Gesamtgeraniolgehalt des Öls.

Die Stickstoffbestimmung wird am vorteilhaftesten nach Kjeldahl-Gunning, und zwar in folgender Weise ausgeführt: Man wägt etwa 1 g oximiertes Öl in einem kleinen Glasröhrchen genau ab, bringt es vorsichtig in einen Kjeldahlkolben, setzt 1 Tropfen (etwa 0,6 g) Quecksilber und 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure ($d_{15°}$ 1,84) hinzu und erhitzt zunächst über kleiner, dann über allmählich vergrößerter Flamme zum Kochen. Der Kolben steht auf einer Asbestplatte, die in der Mitte einen entsprechend großen, runden Ausschnitt hat, sodaß nur der mit Flüssigkeit gefüllte Teil des Kolbens von der Flamme umspült werden kann. Zur Vermeidung starken Schäumens kann man ein kleines Stück Paraffin hinzufügen. Man kocht so lange, bis alle festen Kohleteilchen verschwunden sind und die Flüssigkeit sich tief dunkelbraun gefärbt hat, was ungefähr nach 30 bis 45 Minuten der

[1]) Berichten van de Afdeeling Handelsmuseum van de Kon. Vereeniging Koloniaal Instituut, 1927, Nr. 31; Perfum. Record 18 (1927), 130.

Fall ist. Hierauf fügt man 15 g gepulvertes Kaliumsulfat hinzu und kocht noch so lange, bis die Flüssigkeit hellfarbig (farblos) geworden ist. Man läßt dann abkühlen, spült die Flüssigkeit quantitativ in einen Destillierkolben über, ergänzt mit Wasser auf etwa 300 ccm, fügt einige Bimssteinstückchen und 100 ccm alkalische Natriumsulfidlösung [1]) hinzu und destilliert das freigemachte Ammoniak *lege artis* in vorgelegte Fünftelnormal-Schwefelsäure. Der Überschuß an Säure wird mit Fünftelnormal-Lauge zurücktitriert, und aus dem Säureverbrauch berechnet man den Citronellalgehalt. Als Indikator dient Lackmus oder Methylorange. 1 ccm Fünftelnormal-Schwefelsäure entspricht 3,093 % Citronellal im ursprünglichen Öl, wenn man genau 1 g oximiertes Öl verwendet. Andernfalls läßt sich der Citronellalgehalt auf Grund der unten angeführten allgemeinen Formel berechnen, die sich aus folgender Überlegung ergibt:

s g oximiertes Öl entsprechen $s - a \times 0{,}003$ g ursprünglichem Öl,
$s - a \times 0{,}003$ g ursprüngliches Öl enthalten $a \times 0{,}03083$ g Citronellal,

$$1 \text{ g ursprüngliches Öl} = \frac{a \times 0{,}03083}{s - a \times 0{,}003} \text{ g Citronellal},$$

woraus sich ergibt:

$$\% \text{ Citronellal} = \frac{a \times 3{,}083}{s - a \times 0{,}003}$$

a = ccm Fünftelnormal-Schwefelsäure,
s = angewandte Menge oximiertes Öl in Grammen.

Mit der Bestimmung des Citronellals im Citronellöl und des Citrals im Citronenöl haben sich auch C. T. Bennett und M. S. Salamon [2]) befaßt. Sie benutzen dabei Hydroxylaminchlorhydrat, lassen dieses aber nicht, wie J. Walther und später A. Bennett [3]), in der Wärme, sondern bei gewöhnlicher Temperatur auf den Aldehyd einwirken. Die dabei freiwerdende Salzsäure wird durch Titration festgestellt, wobei Bromphenolblau als Indikator dient.

Die Arbeitsweise ist folgende: 5 g Hydroxylaminhydrochlorid werden in 9 ccm heißem Wasser gelöst, und zu dieser Lösung 80 ccm 90 %igen Alkohols (d 0,833) hinzugesetzt; sodann fügt man 2 ccm Bromphenolblaulösung [4]) hinzu, neutralisiert nötigenfalls mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge und ergänzt mit 90 %igem Alkohol [5]) auf 100 ccm.

[1]) Durch Auflösen von 500 g Natriumhydroxyd und 10 bis 15 g Natriumsulfid in 1 l Wasser hergestellt.

[2]) Analyst **1927**, 693; Perfum. Record **18** (1927), 511.

[3]) Vgl. Bd. I, S. 748.

[4]) Zur Herstellung der Bromphenolblaulösung reibt man 0,1 g Bromphenolblau mit 3 ccm wäßriger Zwanzigstelnormal-Natronlauge an und ergänzt mit Wasser auf 25 ccm.

[5]) Auf absolute Reinheit des zu den verschiedenen Lösungen benutzten Alkohols ist besonders zu achten.

Man gibt nun zu 2 g Citronellöl (genau gewogen) 20 ccm obiger Lösung, schüttelt um und titriert sogleich unter beständigem Umschwenken die in Freiheit gesetzte Salzsäure mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge langsam zurück. — Der Prozentgehalt an Citronellal ergibt sich aus der Formel

$$\% = \frac{7{,}7 \times a}{s},$$

a = verbrauchte ccm Halbnormal-Kalilauge, s = Ölmenge in Grammen.

Zu beachten ist, daß man bei der Titration das Alkali unter beständigem Umschütteln allmählich zufließen läßt, da sonst zu niedige Werte erhalten werden.

Über dasselbe Verfahren äußert sich auch K. J. Holtappel[1]).

Seine Arbeitsweise unterscheidet sich nur dadurch von der beschriebenen, daß er Öl sowie Hydroxylaminlösung zunächst auf —2° abkühlt und dafür Sorge trägt, daß die Temperatur des Gemisches während der Bestimmung nicht über 10° steigt. Sonst treten Nebenreaktionen (Einwirkung der freigewordenen Salzsäure auf Citronellal oder auch Geraniol) ein, die zu niedrige Resultate zur Folge haben[2]). Außerdem gibt Holtappel nach erfolgtem Farbumschlag noch 5 ccm Halbnormal-Kalilauge zu dem Gemisch, läßt es eine Viertelstunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titriert den Überschuß an Alkali mit alkoholischer Halbnormal-Salzsäure zurück.

Er bestimmte bei 70 Citronellölmustern den Citronellalgehalt nach diesem Verfahren und nach der Oximierungsmethode von Dupont und Labaune und stellte fest, daß die beiden Methoden genügend übereinstimmende Resultate ergaben. Die mit Hydroxylamin erhaltenen Werte waren durchschnittlich um 1 % niedriger als die nach Dupont und Labaune. Im Gegensatz dazu stellte Holtappel an Kontrollversuchen mit 97 %igem Citronellal fest, daß die Methode von Dupont und Labaune gegenüber dem Hydroxylaminverfahren um 7 % zu niedrige Werte ergab[3]). Diese Differenz führt er auf unvollständige Oximierung zurück. Nach seiner Ansicht muß man damit rechnen, daß die Oximierung auch in anderen Fällen unter Umständen nicht quantitativ verläuft. Dies ist z. B. auch bei der oben beschriebenen Methode von Reclaire und Spoelstra zu berücksichtigen.

Das von Bennett und Salamon einerseits, von Holtappel in etwas abgeänderter Form empfohlene Verfahren stimmt, wie die Firma Dauphin[4])

---

[1]) Les Parfums de France 6 (1928), 5.

[2]) Hierzu ist zu bemerken, daß Holtappel seine Bestimmungen auf Java, also unter tropischen Temperaturverhältnissen, ausführte.

[3]) Vgl. hierzu auch die bei Schimmel & Co. gemachten Beobachtungen, Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 137.

[4]) Les Parfums de France 6 (1928), 77.

mitteilt, im Prinzip mit der folgenden, ursprünglich von ihr beschriebenen Methode überein: Man gibt in eine Flasche von 100 ccm Inhalt 2 g Citronellöl (auf 10 mg genau gewogen) und hierzu 20 ccm einer (alkoholischen) 5 %igen Hydroxylamin-hydrochloridlösung, die man zuvor mit Helianthin neutralisiert hat. Hierauf wird die gebildete Salzsäure sofort mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge in Gegenwart von Helianthin als Indikator titriert. Jedem ccm verbrauchter Lauge entsprechen 77 mg Citronellal.

Die Firma Dauphin ist der Ansicht, daß Helianthin als Indikator geeigneter ist als Bromphenolblau und versucht, das auch näher zu begründen. Bennett und Salamon waren seinerzeit zu der gegenteiligen Überzeugung gekommen.

Schimmel & Co.[1]) haben die beiden vorbeschriebenen Verfahren zur Bestimmung des Citronellalgehaltes neben der von ihnen bisher angewandten Methode von Dupont und Labaune bei der Untersuchung einer Reihe von Java-Citronellölen herangezogen und die hierbei ermittelten Werte in einer Tabelle zusammengestellt.

$d_{15°}$	Sog. Gesamtgeraniol		Citronellal				
	durch Acetylierung des Öls bestimmt	nach Reclaire und Spoelstra	nach Dupont und Labaune	nach Reclaire und Spoelstra	Hydroxylaminmethode: sofort titriert	titriert innerhalb 3 Stunden	24 Stunden
	%	%	%	%	%	%	%
0,8940	86,2	85,8	35,7	35,3	34,1	35,3	37,1
0,8980	84,3	84,2	31,1	31,0	28,95	30,0	30,9
0,8960	87,0	86,6	36,8	36,4	—	35,9	37,5
0,8951	87,8	87,3	39,3	38,8	36,5	39,25	40,6
0,8939	86,2	85,4	36,0	35,2	32,0	35,0	36,4
0,8946	86,6	85,75	35,75	34,9	32,9	35,0	35,7
0,8912	90,2	89,0	39,0	38,0	38,5	39,4	39,6
0,8905	89,8	88,75	40,6	39,55	38,5	40,5	40,8
0,8935	85,8	86,8	37,9	38,9	—	—	—
0,8967	84,3	84,4	34,4	34,5	32,3	35,0	36,1
0,8956	86,5	84,3	36,6	35,8	32,4	34,6	36,0
0,8968	84,7	85,05	33,85	34,2	32,2	34,2	35,8
0,8972	83,5	83,6	33,0	33,1	—	—	—
0,8921	88,2	87,4	38,3	37,5	36,7	38,2	38,6
0,8926	87,8	87,9	36,6	36,7	36,6	37,4	38,1
0,8902	87,4	89,3	40,8	42,7	40,8	41,5	42,6
0,8930	87,8	87,5	36,3	36,0	34,8	25,8	37,1
0,8979	85,45	85,1	33,55	32,2	30,2	33,9	34,9
0,8924	89,4	88,3	37,5	36,4	35,5	36,5	36,9
0,8945	87,4	87,3	34,5	34,4	32,6	33,7	34,1
0,8952	87,4	87,4	34,5	34,5	32,5	33,3	33,7
0,8924	87,4	86,6	36,9	36,1	34,9	35,5	36,1
0,8912	89,0	89,1	37,2	37,3	36,9	37,3	37,7

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. 1928, 20.

Bei der Methode von Reclaire und Spoelstra gilt als Voraussetzung, daß die Oximierungsmethode tatsächlich quantitativ verläuft und die hiergegen geäußerten Bedenken sich als unbegründet erweisen. In diesem Falle muß sich aus der Bestimmung des Stickstoffs im oximierten Öl der tatsächliche Citronellalgehalt ergeben.

Zur Verbrennung haben Schimmel & Co. der Einfachheit halber einen etwa 1 Liter fassenden Schott-Kolben benutzt, um anschließend sofort die Destillation vornehmen zu können. Im übrigen läßt sich die Bestimmung ohne Schwierigkeiten ausführen und erfordert etwas weniger Zeit als das Verfahren nach Dupont und Labaune.

Im Gegensatz hierzu hat sich die Durchführung der von Bennett und Salamon sowie von Holtappel vorgeschlagenen Untersuchungsmethode etwas schwieriger gestaltet, da bei der Titration der frei gewordenen Chlorwasserstoffsäure mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge, Bromphenolblau als Indikator, nach kurzem Stehenlassen wieder Gelbfärbung auftrat und ein Endpunkt somit nur schwer festzustellen war. Bei den ersten Versuchen hatte man diese nach der Beendigung der Titration nach einiger Zeit wieder auftretende Gelbfärbung unberücksichtigt gelassen, aber demzufolge im Vergleich zu den beiden anderen Methoden einen zu niedrigen Gehalt an Citronellal gefunden. Darauf wurde, veranlaßt durch die Beobachtungen Holtappels, das abgewogene Öl und die Hydroxylaminlösung durch vorheriges Einstellen in Eiswasser gekühlt und nach Beendigung der Titration ein Überschuß von Halbnormal-Kalilauge hinzugefügt, der dann nach einer Viertelstunde wiederum neutralisiert wurde. Aber auch auf diese Weise gab es noch zu niedrige Werte, und nun gingen Schimmel & Co. daran, die nach Beendigung der ersten Titration erneut auftretende Salzsäure, deren Gegenwart sich durch Gelbfärbung der Lösung zu erkennen gab, immer wieder zu neutralisieren und dieses Nachtitrieren 3 Stunden lang fortzusetzen. Die Versuche blieben dann bis zum nächsten Tage stehen und wurden schließlich, falls erforderlich, nochmals bis zum Farbenumschlag titriert.

Aus der erwähnten tabellarischen Zusammenstellung geht hervor, daß der nach Dupont und Labaune gefundene Gehalt an Citronellal mit den nach Reclaire und Spoelstra ermittelten

Werten bei der Mehrzahl der bisher untersuchten Java-Citronellöle übereinstimmt. Weiterhin ist zu sagen, daß die Bestimmung mit Hydroxylaminchlorhydrat in der vorstehend abgeänderten Form die frühere Vorschrift, die ein halbstündiges Kochen am Rückflußkühler vorsah, an Genauigkeit erheblich übertrifft und zu Werten führt, die mit den nach den beiden anderen Methoden erhaltenen gut übereinstimmen, wenn man das Titrieren in der von Schimmel & Co. angegebenen Art ausführt und eine Beobachtungsdauer von 3 Stunden zugrunde legt.

Die von C. Kleber ausgearbeitete Phenylhydrazinmethode zur Bestimmung von Aldehyden (s. Bd. I, S. 745) gab bei der Citronellalbestimmung in Citronellölen zu niedrige Werte, die außerdem untereinander nicht in der erforderlichen Weise übereinstimmten[1]).

Nach einem von V. Boulez[2]) angegebenen Verfahren wird das Citronellal mit Bisulfit entfernt und das zurückbleibende Öl acetyliert. Es hat sich aber nicht bewährt, da die auf diese Weise für Citronellal und Gesamtalkohol ermittelten Werte weder untereinander noch mit den nach anderen Methoden gefundenen übereinstimmten.

Die Ermittlung des Citronellals durch Formylierung führte zu keinen befriedigenden Ergebnissen[3]), weshalb ich diese Bestimmungsart nicht weiter empfehlen möchte.

Obgleich die Feststellung des Gesamtgeraniols der beste Wertmesser für Citronellöl ist, so bietet die Ausführung für den Laien doch Schwierigkeiten, die ihrer allgemeinen Anwendbarkeit im Handelsverkehr hinderlich sind. Hier hat sich daher eine unter dem Namen „Schimmels Test"[4]) bekannte Löslichkeitsprobe eingebürgert, die ohne besondere Vorkenntnisse mühelos ausgeführt

---

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 21; vgl. auch ebenda Oktober **1913**, 39.

[2]) Bull. Soc. chim. IV. **11** (1912), 915. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 41; Oktober **1913**, 40. — Siehe auch Boulez, Parfum. moderne **17** (1924), 237 und Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 16.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 39.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1889**, 22; April **1896**, 16. — Parry, Perfum. Record **7** (1916), 368. — A. Binz, Deutsche Parf.-Ztg. **3** (1917), 57. — Bericht von Schimmel & Co. **1917**, 17. — Parry, Chemist and Druggist **99** (1923), 189. — Perfum. Record **14** (1923), 357. — American Perfumer **18** (1923), 438. — Bamber, Chemist and Druggist **100** (1924), 28. — Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 15 bis 17.

werden kann und zur schnellen Orientierung über die ungefähre Beschaffenheit eines Citronellöls recht brauchbar ist.

„Citronellöl soll sich bei 20° C. in 1 bis 2 Volumen Alkohol von 80 Volumprozenten (spez. Gewicht 0,8642 bei 15° C.) klar lösen. Die Lösung darf auch bei weiterem Zusatz von Alkohol derselben Stärke nur höchstens schwache Opalescenz, aber keine direkte Trübung zeigen. Der Alkoholzusatz muß allmählich von Volumen zu Volumen erfolgen und ist zu unterbrechen, sobald sich eine etwaige Trübung zeigt. Durch vorsichtiges Hinzuträufeln von Alkohol überzeugt man sich, ob die Trübung etwa noch zunimmt, setzt bejahendenfalls noch so viel Lösungsmittel hinzu, bis der stärkste Grad der Trübung erreicht ist, und beobachtet dann die Mischung daraufhin, ob sich etwa ölige Abscheidungen zeigen. Im Höchstfalle werden 10 Volumen Lösungsmittel zugesetzt.

Bei der Löslichkeitsprüfung vermeidet man zweckmäßig jedes stärkere Schütteln, da bei eintretenden Trübungen sich ausscheidendes Öl sonst so fein verteilt wird, daß die Abscheidung erst nach längerer Zeit zu erkennen ist."

Diese Prüfung richtet sich in der Hauptsache gegen eine Verfälschung des Citronellöls mit fettem Öl oder Petroleum, die beide in 80 %igem Alkohol unlöslich sind, und von denen besonders das letztere ein bei Citronellöl sehr beliebter Zusatz ist.

Mit fettem Öl verfälschtes Citronellöl ist in 80 %igem Alkohol überhaupt nicht klar löslich, während ein mit Petroleum versetztes Öl mit 1 bis 2 Teilen 80 %igen Alkohols meist eine klare Lösung gibt, die sich bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels trübt. Außerdem setzt sich fettes Öl nach längerem Stehen am Boden, Petroleum aber an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Die Kennzeichnung und der chemische Nachweis einer derartigen Verfälschung ist im ersten Bande S. 790 und 791 beschrieben.

Zum Nachweis geringerer Zusätze von Petroleum, die auf die eben beschriebene Weise unentdeckt bleiben, haben Schimmel & Co.[1]) einen „verschärften Schimmels Test" empfohlen. Er besteht darin, das man das Öl zunächst mit 5 % Petroleum versetzt und diese Mischung dann in der oben angegebenen Weise

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 29; April 1910, 32; April 1911, 46; 1923, 19.

auf ihre Löslichkeit prüft. Wirklich gute Ceylon-Citronellöle halten auch diese Probe, unter Umständen muß man sich aber damit begnügen, daß das in 1 bis 2 Volumen 80 %igen Alkohols klar gelöste Öl lediglich nach Auffüllen auf 10 Volumen eine klare oder höchstens schwach opale Lösung gibt. Zwischenstufen müßte man also eventuell hier fallen lassen.

Die Prüfung erfolgt in einem graduierten, mit Glasstopfen verschließbaren Glaszylinder von 10 ccm Rauminhalt.

Es ist natürlich, daß eine derartige Probe nur allgemeine Anhaltspunkte über die Qualität eines Öls geben kann und manches zu wünschen übrig läßt. Sie hat aber den Vorzug leichter Ausführbarkeit und wird daher im Handel mit Citronellöl trotz aller Anfeindungen voraussichtlich auch weiterhin eine Rolle spielen. Bis jetzt ist es wenigstens nicht gelungen, diese Probe durch eine ebenso einfache, aber bessere zu ersetzen. Einen Versuch hierzu hat M. K. Bamber[1]) gemacht, der ein Prüfungsverfahren veröffentlichte, das sehr viel zuverlässiger sein sollte als Schimmels Test, und das außerdem die Möglichkeit bieten sollte, die Menge des (in Alkohol unlöslichen) Verfälschungsmittels zu bestimmen. Die Ausführung dieser unter dem Namen „Bambers Test" bekannten Methode ist folgende:

Eine Mischung von genau 2 ccm reinen, säurefreien Kokosnußöls und 2 ccm Citronellöl wird bei 29 bis 30° eine Minute lang mit 20 ccm Alkohol von 83 Gewichtsprozenten ($d_{15°}^{30°}$ 0,8273) in einem mit entsprechender Teilung versehenen Glaszylinder durchgeschüttelt und sodann ½ bis 1 Minute lang zentrifugiert. Reines Citronellöl geht hierbei, nach Bambers Angaben, vollständig in den Alkohol über, während das Kokosöl quantitativ zurückbleibt. Enthält das Citronellöl aber ein in Alkohol unlösliches Verfälschungsmittel, so wird auch dieses ausgeschieden, und es findet eine entsprechende Volumenzunahme des Kokosöls statt, woraus die Menge des Verfälschungsmittels unmittelbar ersehen werden kann.

Schimmel & Co.[2]) haben diese Methode auf ihre Brauchbarkeit hin geprüft und gefunden, daß sie zwar für die qualitative Beurteilung eines Citronellöls im allgemeinen gute Dienste leistet, in Bezug auf die quantitative Bestimmung des Verfälschungsmittels aber versagt. Außerdem zeigte sich, daß auch unverfälschte Öle diese Probe nicht immer hielten, was ein offenbarer Nachteil ist. Hierzu kommt noch, daß Bambers

[1]) Proceed. chem. Soc. 19 (1903), 292.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 27.

Test an die Exaktheit des Arbeitens viel höhere Anforderungen stellt als Schimmels Test, und daß die ganze Apparatur sehr viel umständlicher ist. Bambers Test hat sich denn auch nicht eingeführt.

Verfälschungen. Verfälscht wird Ceylon-Citronellöl, wie gesagt, hauptsächlich mit fettem Öl und Petroleum, dann und wann kommt aber auch ein mit Spiritus[1]) versetztes Öl vor. Ein solcher Zusatz gibt sich u. a. an der Erniedrigung des spez. Gewichts zu erkennen, sowie daran, daß das Öl beim Schütteln mit Wasser eine Volumenabnahme erfährt. Da Alkohol bei der Acetylierung als Geraniol mitbestimmt wird, so tritt eine scheinbare Erhöhung des sog. Gesamtgeraniols ein; den wirklichen Gehalt an letzterem findet man erst, wenn man den Alkohol durch mehrmaliges Durchschütteln des Öls mit Wasser vor dem Acetylieren entfernt hat. Über den Nachweis von Alkohol finden sich nähere Angaben im ersten Bande (S. 789) dieses Werkes. Als weitere Verfälschungsmittel sind noch Citronenölterpene[2]), Autobenzin[3]), Campherölfraktionen[4]), Abfälle von der Geranioldarstellung[5]) und Benzylbenzoat[5]) beobachtet worden.

Verwendung. Ceylon-Citronellöl wird in großen Mengen zur Parfümierung von Haushaltungsseifen verwendet und bildet das Hauptausgangsmaterial für die Herstellung von Geraniol. Es wird empfohlen als Vorbeugungsmittel gegen Moskito- und andere Insektenstiche. Das Mittel ist in Form einer 10% Citronellöl enthaltenden Salbe jeden Abend auf Gesicht und Hände zu streichen[6]). Nach dieser Behandlung soll man vor den Stichen sicher sein.

Statistisches. Da der Verbrauch des Öls in Ceylon ganz unbedeutend ist, so stellen die in der Tabelle aufgeführten Exportziffern[7]) gleichzeitig die Produktionsziffern dar.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 15.
[2]) Ebenda Oktober **1905**, 17.
[3]) Ebenda Oktober **1913**, 42.
[4]) Ebenda **1910**, 15; **1926**, 20.
[5]) Ebenda **1926**, 21.
[6]) Perfum. Record **13** (1922), 304.
[7]) Nach Mitteilung von Gebrüder Volkart in Winterthur und nach Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 17.

Ausfuhr von Citronellöl aus Ceylon.

Bestimmungsland	1920 cwts.	1921 cwts.	1922 cwts.	1923 cwts.	1924 cwts.	1925 cwts.	1926 cwts.	1927 cwts.
Vereinigte Staaten . .	4369	5212	6807	6846	5102	5659	5139	5358
England	2134	2086	2761	3477	4869	2909	3787	2688
Deutschland	74	486	240	155	566	1032	1149	1189
Frankreich	524	147	30	424	653	437	396	243
Holland	107	20	127	108	100	286	404	335
Belgien	—	7	12	24	10	99	—	53
Italien	81	—	101	30	242	152	220	103
Spanien	—	20	62	11	17	50	20	22
Skandinavische Länder	—	—	—	—	11	—	—	—
Australien	881	825	787	369	589	852	645	583
Indien	349	493	267	140	296	494	317	448
Canada	43	—	37	79	—	—	—	117
Ägypten	21	1	—	21	3	21	21	—
Neu-Seeland	10	—	—	—	20	51	93	50
Afrika	17	25	41	56	60	43	165	226
Straits-Settlements . .	21	11	14	—	—	18	20	7
China	402	580	60	—	40	380	335	347
Japan	88	519	89	20	185	28	20	20
Philippinen	10	—	—	—	—	—	—	—
Cochin-China	—	29	20	—	—	—	—	—
Neufundland	—	—	8	—	—	—	—	—
Hongkong	—	—	96	16	—	12	—	—
Mozambique	—	—	46	20	22	36	—	—
Irak	—	—	—	—	—	—	20	—
Süd-Amerika	—	—	—	—	11	80	30	251
	9131	10461	11605	11796	12796	12639	12781	12040

183. Java-Citronellöl.

Herkunft und Kultur. Über die botanische Herkunft des javanischen Citronellgrases ist das Notwendige bereits auf S. 336 gesagt. Zur Kultur des Grases[1] *(Cymbopogon Winterianus* Jowitt = *Maha Pengiri)* werden die ungeschnittenen, gut gewachsenen Büschel zerteilt und die daraus gewonnenen Steckreiser in 2 bis 3 Fuß voneinander entfernten Reihen bei feuchtem Wetter gepflanzt. In vollem Sonnenschein gedeihen die Pflänzchen besser als im Schatten der Kautschukbäume. Die besten Plätze für die Kultur sind die mit feuchtem Klima und regelmäßigen

[1]) Pharmaceutical Journ. **111** (1923), 659. Vgl. auch Smith, Agricultural News **5**, 335; Kew Bull. **1906**, 363; Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 19.

Niederschlägen. Zu lange Trockenheit ist fast immer schädlich. Das Gras wächst, wenn es einmal Wurzel geschlagen hat, äußerst schnell, erreicht eine Höhe von etwa 3 Fuß und treibt im Umkreis von einem Fuß Wurzelschößlinge im Laufe von 6 bis 7 Monaten. Dann können die Pflanzen auch zum ersten Male geschnitten werden. Weitere Schnitte erfolgen am besten alle 4 Monate, so daß 3 Ernten auf das Jahr kommen. Nach wenigstens 4 Jahren sind die alten Pflanzen durch neue zu ersetzen. Regelmäßige Ernte ist erforderlich, da sonst Samenbildung erfolgen würde, die nachteilig für die Entwicklung der Gräser ist. Das ausdestillierte Gras dient als Brennmaterial.

Insgesamt gab es in Niederländisch-Indien 1925 116 Citronellgras-Pflanzungen mit einer Gesamtfläche von 13114 ha. Abgeerntet wurden hiervon 9255 ha. 95 % der bebauten Fläche, also 12438 ha, befanden sich auf Java[1]). Die durchschnittliche Jahresausbeute an grünem Kraut betrug etwa 30000 kg pro ha und die Ölausbeute 0,5 bis 1 % des frischen Materials[2]).

Ähnlich wie bei Lemongras[3]) hat de Jong[4]) auch bei Java-Citronellgras *(Sereh wangi)* Versuche über den Ölgehalt der in verschiedenen Entwicklungsstadien befindlichen Pflanzenteile angestellt, um die für die Ölgewinnung günstigste Zeit zu ermitteln. Das Ergebnis war ganz dasselbe wie bei Lemongras: mit dem Alter des Blattes nimmt der Ölgehalt ab; Blattscheiden und Wurzeln enthalten bedeutend weniger Öl als die Blätter. De Jong hält es auch hier für das beste, das Gras zu schneiden, wenn sich vier bis fünf Blätter entwickelt haben. Bemerkenswert ist der gegenüber Lemongras höhere Ölgehalt des Citronellgrases; es wurden durchgehends drei- bis viermal so große Ölmengen erhalten. Was die Eigenschaften der Öle verschieden alter Blätter betrifft, so zeigen Drehungsvermögen und Gehalt an sog. Gesamtgeraniol (s. S. 347) nur unbedeutende Unterschiede.

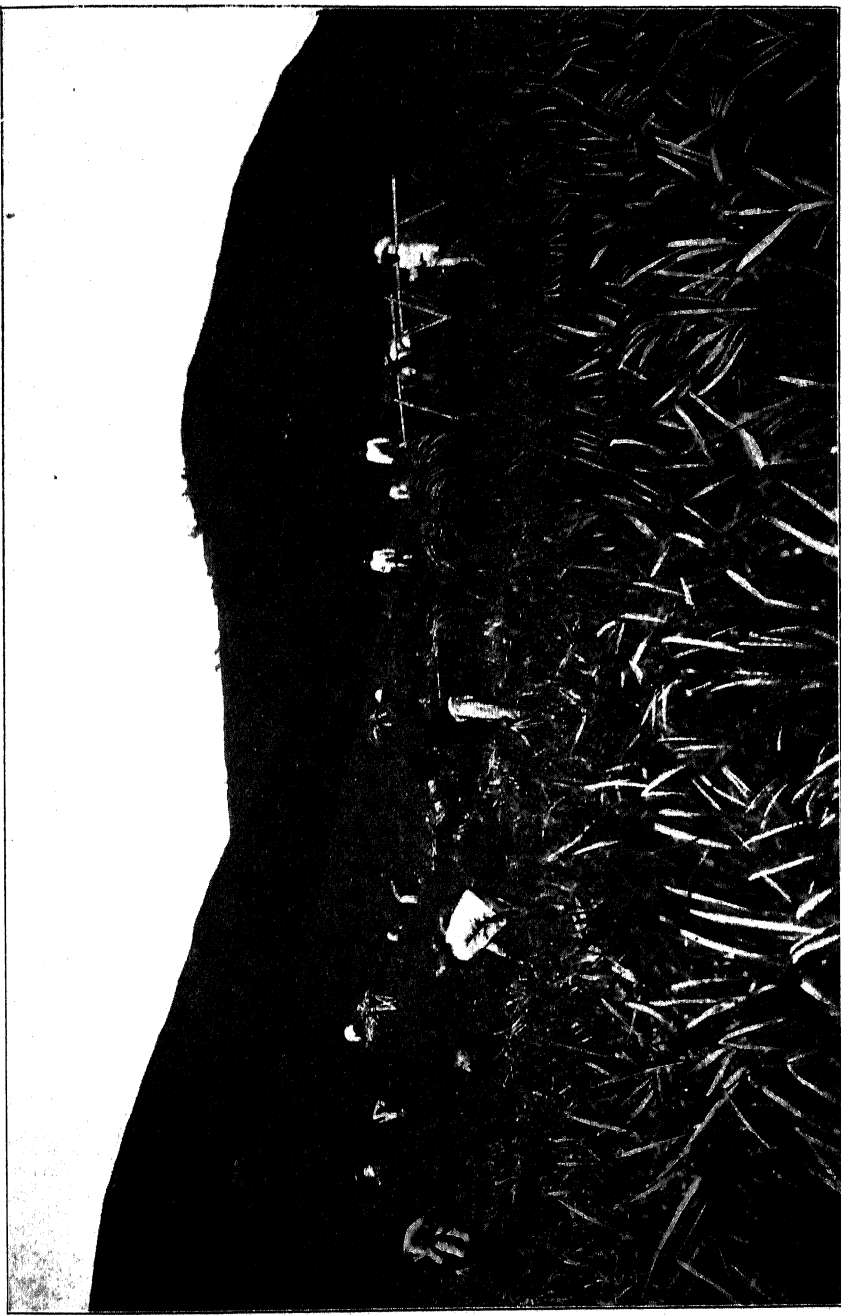
Im Botanischen Garten von Salatiga (südöstlich von Buitenzorg, Java) sind nach A. J. Ultée[5]) verschiedene Ölgräser, besonders Citronellgras, kultiviert worden. Da Salatiga wesentlich höher liegt als Buitenzorg, so schien es Ultée erwünscht, festzustellen, ob dieser Höhenunterschied von Einfluß auf die Beschaffenheit der Öle ist. Er gewann bei der Destillation nur 0,66 % eines fast farblosen Öls, das sich vor den in Buitenzorg gewonnenen Destillaten vor allem durch seine bessere Löslichkeit auszeichnete.

[1]) Products of the Dutch East-Indies; Essential Oils. Division of Commerce at Buitenzorg.

[2]) L'Agronomie coloniale **16** (1927), 297.

[3]) Siehe S. 319.

[4]) Teysmannia **1908**; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 32.

[5]) Cultuurgids, Orgaan van het Algemeen-Proefstation op Java **11** (1909), 404; Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 33.

Über Versuchspflanzungen von Citronellgras der *Maha-pangiri*-Varietät befinden sich in dem Verwaltungsbericht der königlichen botanischen Gärten auf Ceylon von 1904 sehr interessante Mitteilungen[1]. Von einem im Juli 1902 bepflanzten Terrain von 1 Acker sind geerntet worden:

im März 1904	10809 lbs.	Ölausbeute ca. 48 lbs.
„ August 1904	8511 „	„ „ 36 „
Zusammen 1904	19320 lbs.	Ölausbeute ca. 84 lbs.

Es gaben somit rund 230 lbs. Gras 1 lb. reines Citronellöl. Eine andere Pflanzung ergab innerhalb 6 Monaten 16038 lbs. Gras vom Acker mit 60 lbs. Ölertrag, eine dritte, im Juni gepflanzt, lieferte im Dezember 9765 lbs. frisches Gras mit 49 lbs. Ölertrag vom Acker.

Gewinnung[2]. Zur Destillation dient im allgemeinen das frische Gras, doch kann man nach de Jong Unkosten ersparen, wenn man das Gras zunächst an Ort und Stelle im Schatten 2 bis 3 Tage lang trocknet. Dadurch, daß man das Gras in dünner Schicht ausbreitet, vermeidet man jede Fermentation. Auch ist ein Verlust an Öl nicht zu befürchten. Das getrocknete und mit einer Maschine klein geschnittene Gras wird mit Hilfe von maschinell bewegten Eimern durch einen Trichter in die modern eingerichteten Destillationsblasen geschüttet. Dampf von 2,5 bis 4 Atm. wird mittels einer Dampfschlange unterhalb des durchlöcherten Siebbodens in der Blase verteilt. Ein am Dampfzuleitungsrohr angebrachtes Ventil sorgt dafür, daß der Dampf stets mit gleichem Druck durch das Destillationsgut streicht und eine vollständige und gleichmäßige Destillation des Öls erzielt wird. Im allgemeinen zieht man kleinere, drehbare Destillationsblasen größeren Apparaturen vor. — Man gewinnt 0,5 bis 1,2 % Öl, auf frisches Kraut berechnet. Die Destillation wird unterbrochen, wenn die übergehende Ölmenge so klein ist, daß die Unkosten (Feuerung usw.) nicht mehr gedeckt werden, das ist nach 1½ Stunden. Als Kühler verwendet man gut verzinnte Kupferrohre und zum Sammeln des Öls eine Art Florentiner Flasche. Das gewonnene Öl wird durch Filtrieren mit Talkum oder auch, wenn nötig, mit wasserfreiem Natriumsulfat gereinigt.

Mit der Destillation beschäftigen sich auf Java mindestens 200 Produzenten[3].

---

[1] Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 16.

[2] Perfum. Record 17 (1926), 308. — Bobiloff, Les Parfums de France 5 (1927), 228.

[3] Bericht von Schimmel & Co. 1927, 19.

Fig. 32.

Ansicht der Fabrik Aromatica bei Soemedang (Java).

Eigenschaften. Das Java- oder Singapore-Citronellöl hat einen wesentlich feineren Geruch als das Ceylonöl. Es ist farblos bis blaßgelb, hat ein spez. Gewicht von 0,885 bis 0,901 bei 15°, bei Ölen mit hohem Citronellalgehalt bis herab zu 0,881. α_D links, bis —4°, es sind aber auch schwach rechtsdrehende Öle beobachtet worden (α_D + 1° 47′), doch gehören diese zu den seltenen Ausnahmen[1]). Der Brechungsindex $n_{D20°}$ schwankt von 1,463 bis 1,475. Das Öl löst sich klar in 1 bis 2 Vol. und mehr 80%igen Alkohols, bisweilen zeigt die verdünnte Lösung Opalescenz.

Der Gehalt an acetylierbaren Bestandteilen (sog. Gesamt-Geraniol) ist hier erheblich größer als beim Ceylon-Citronellöl und beträgt bei guten Ölen nicht unter 85%, er steigt bis 96%. Die Acetylierung ist unter den bei Ceylon-Citronellöl angegebenen Bedingungen (S. 348) auszuführen. Die gesonderte Bestimmung des Geraniols und Citronellals ist dieselbe wie beim Ceylonöl. Mit Hilfe von Phthalsäureanhydrid ermittelten Schimmel & Co.[2]) zwischen 26,6 und 45% Geraniol. Citronellal findet sich von 25 bis 54%, bei guten Ölen etwa 40% und darüber.

A. W. K. de Jong und N. van Harpen[3]) stellten fest, daß der mit einem Ostwaldschen Viskosimeter bestimmte Viskositätsgrad verschiedener Citronellöle um so kleiner war, je mehr Citronellal die Öle enthielten.

Bei einer Nachprüfung fanden Schimmel & Co.[4]), daß zwar bei den ursprünglichen Ölen eine ganz gute Übereinstimmung zwischen Viskosität und Citronellalgehalt besteht, daß das aber für die rektifizierten Öle nicht mehr zutrifft. Es scheint hiernach, daß der ausschlaggebende Faktor für die Viskosität nicht der Citronellalgehalt, sondern vielmehr der Verharzungsgrad des Öls ist. Eine Bewertung der Citronellöle im Sinne von de Jong und van Harpen ist daher nicht empfehlenswert, da sie leicht zu Trugschlüssen führen könnte.

Bei der Untersuchung von Java-Citronellöl empfiehlt A. Chiris[5]), das Öl auch auf sein Siedeverhalten, und zwar folgendermaßen zu prüfen. Man destilliert 100 g Öl, das zuvor mit wasserfreiem Natriumsulfat sorgfältig getrocknet wird, bei gewöhnlichem Druck im Ladenburgkolben im Ölbade

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 28. — Jaarb. dep. landb. in Ned.-Indië, Batavia 1907, 67.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1900, 12; Oktober 1912, 40 und neuere Beobachtungen.

[3]) Berichten van de Afd. Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut 1923, Nr. 13.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. 1924, 18.

[5]) Les Parfums de France 4 (1926), 261.

oder über freier Flamme. Dabei ist das Thermometer so anzubringen, daß sich der obere Rand der Quecksilberkugel in der Höhe des Abflußrohres befindet. Wenn die Siedetemperatur 250° erreicht hat, unterbricht man die Destillation und bestimmt die Menge des Rückstandes. Bei normalen Ölen beträgt der Rückstand nie mehr als 10 %, bei minderwertigen Ölen hingegen 12 bis 15, ja bis 20 %. Die Methode gründet sich darauf, daß die wesentlichen und wertvollen Bestandteile des Öls unterhalb 250° übergehen, während im Rückstand in der Hauptsache zwei tertiäre Sesquiterpenalkohole (s. unter Zusammensetzung) bleiben. Da diese bei der Acetylierung und der Ermittlung des sogenannten Gesamtgeraniolgehaltes mitbestimmt und dann auch als Geraniol mitgerechnet werden, ist die oben erwähnte Destillationsprobe besonders in den Fällen angebracht, in denen keine gesonderte Bestimmung des Citronellals und Geraniols erfolgt.

Zusammensetzung. Das Java-Citronellöl hat eine ähnliche Zusammensetzung wie das Ceylon-Öl. Die wichtigsten Bestandteile, Citronellal, Geraniol und Citronellol sind bei beiden Ölen dieselben[1]), nur ist das Mengenverhältnis verschieden, und zwar so, daß gerade diese für die Parfümerie wertvollen Anteile im Java-Öl viel stärker vertreten sind; infolgedessen besitzt es einen viel intensiveren Geruch als das Ceylon-Öl. Das Citronellol des Java-Citronellöls ist die rechtsdrehende Modifikation[2]). Der Gehalt an Methyleugenol[3]) ist im Java-Öl sehr niedrig. Er beträgt weniger als 1 %, während das Ceylon-Öl über 8 % davon enthält. Auch Citral[4]) (Naphthocinchoninsäure, Smp. 197 bis 198°) ist ein Bestandteil des Java-Citronellöls. Sein Gehalt berechnet sich auf nur etwa 0,2 %. Von Terpenen sind von A. Chiris[5]) l-Limonen (β-Nitrolpiperidin, Smp. 109 bis 110°) und Dipenten (β-Nitrolpiperidin, Smp. 150 bis 152°) nachgewiesen worden.

In den hochsiedenden Anteilen fanden Semmler und Spornitz[6]) ein aliphatisches, von ihnen Sesquicitronellen genanntes Sesquiterpen (s. Bd. I, S. 371) und einen tertiären, doppelt ungesättigten Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$. Spornitz[7]) entdeckte in dem Öl das Citronelloxyd $C_{20}H_{34}O$ (s. Bd. I, S. 660).

Bei der Ozonisierung der mit Alkohol ausgewaschenen

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 11.
[2]) Ebenda April **1902**, 14.
[3]) Ebenda April **1900**, 13.
[4]) Ebenda April **1910**, 29.
[5]) Les Parfums de France **1924**, 234.
[6]) Berl. Berichte **46** (1913), 4025.
[7]) Ebenda **47** (1914), 2478.

Fig. 33.
Frauen bringen Java-Citronellgras in die Fabrik.

Sesquiterpen-Fraktion wurde aus den Ozonid-Spaltungsprodukten ein Paraffin $C_{20}H_{38}$ isoliert[1]). Es ist noch zweifelhaft, ob es ein natürlicher Bestandteil des Citronellöls oder ein Paraffin ist, das durch Verfälschungsmittel, z. B. Petroleum, in das Citronellöl gelangt ist.

Java-Citronellöl enthält nach L. S. Glichitch[2]) 5 bis 10 %, manchmal mehr, einer über 135° (10 mm) siedenden sesquiterpenhaltigen Fraktion. Sie besteht aus geringen Mengen von Eugenol, Geranylbutyrat und Citronellylcitronellat, in der Hauptsache aber zu etwa gleichen Teilen aus zwei tertiären Alkoholen $C_{15}H_{26}O$. Von diesen erwies sich der eine als identisch mit dem monocyclischen, im Elemiöl gefundenen Elemol (Smp. 46°; Mol.-Refr. ber. für $C_{15}H_{26}O/_2$ 69,85, gef. 69,50; über das Phenylurethan [Smp. 112,5°] gereinigt, hatte Elemol nach Glichitch den Schmelzpunkt 52,5°). Der andre Sesquiterpenalkohol (Sdp. 134 bis 135° [3 mm]; α_{D18° —12° 20′; Mol.-Refr. ber. für $C_{15}H_{26}O/_1$ 68,12, gef. 68,09) war bicyclisch und gab beim Erhitzen mit 99 %iger Ameisensäure ein Sesquiterpen (Sdp. 114 bis 115° [10 mm]; α_{D15° —21° 30′), das mit Cadinendichlorhydrat und Cadinendibromhydrat identische Derivate (Smp. 118,5 bis 119° und Smp. 123 bis 124°) lieferte.

S. Furukawa[3]) fand im Java-Citronellöl Eugenol, Chavicol (?) und drei Säuren, darunter Citronellsäure; über den Nachweis dieser Körper wird im Referat nichts mitgeteilt.

Nach J. Dupont und L. Labaune[4]) sollen auch Isoamylalkohol und Isovaleraldehyd im Java-Citronellöl vorkommen, doch sagen sie nichts Näheres über die Art der Feststellung der beiden Verbindungen.

Verfälschung. Nach einer Beobachtung von E. Parry[5]) scheint man die stark citronellalhaltigen Rückstände, die bei der Gewinnung von Geraniol aus Java-Citronellöl abfallen, mitunter zum Verfälschen von Citronellöl zu verwenden. Wenigstens weise die Tatsache, daß in mehreren Citronellölmustern nahezu 50 % Citronellal nachgewiesen werden konnte, auf ein derartiges

---

[1]) Berl. Berichte **46** (1913), 4025.

[2]) Les Parfums de France **4** (1925), 253.

[3]) J. Chem. Ind., Tokyo **21** (1918), 515; Journ. Soc. chem. Ind. **37** (1918), A. 716.

[4]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1912**, 8.

[5]) Parfum. moderne **19** (1926), 199.

Vorgehen hin, wobei zu bemerken ist, daß auch reine Öle einen derartig hohen Gehalt an Citronellal besitzen. Auch andre Citronellöle, die nur einen Citronellalgehalt von 30 bis 31 % hatten, waren nach Parry möglicherweise verfälscht, und zwar mit Citronellölen, denen man das Citronellal und vielleicht einen Teil des Geraniols entzogen hatte.

Ferner sind mit einem vegetabilischen Fett verfälschte Öle beobachtet[1]) worden. Während reine Öle in 1 bis 3 Vol. 80 %igen Alkohols löslich sind und auch nach Zugabe von 6 Vol. dieses Alkohols klar bleiben, gaben die verfälschten Proben mit 6 Vol. 80 %igen Alkohols je nach der Menge des vorhandenen Verfälschungsmittels eine opaleszierende bis trübe Lösung. Der Abdampfrückstand (durch 12stündiges Erhitzen von etwa 2 g Öl auf dem Wasserbad festgestellt) betrug bei den echten Ölen 3 bis 5 % und änderte sich beim Stehen über Nacht nicht. Bei den verfälschten Proben hinterblieben aber mehr als 5 % eines Rückstandes, der über Nacht eine kristallinisch-fettige Masse bildete.

Handel und Statistik. Das Citronellöl wird aus Java in eisernen verzinkten Trommeln von 300 l Inhalt ausgeführt.

Nach einer Festsetzung der Handelskammer in Batavia vom Januar 1926 kommen für den Abschluß von Verträgen 2 Citronellöl-Sorten in Betracht, und zwar eine Qualität mit mindestens 85 % und eine mit mindestens 80 % Gesamtgeraniol. Die Preise werden auf Grund der 85 %igen Qualität festgelegt. Was die weniger gehaltreichen Öle anbetrifft, so hat der Käufer das Recht, für jedes zehntel Prozent unter 85 % Gesamtgeraniol den Preis um 1 cent und für jedes zehntel Prozent unter 80 % Gesamtgeraniol den Preis um 1,5 cents herabzusetzen.

Die gewaltige Entwicklung der Industrie wird durch die Gegenüberstellung der Ausfuhrzahlen der letzten 15 Jahre veranschaulicht. Es wurden seit 1913 folgende Mengen Citronellöl ausgeführt[2]):

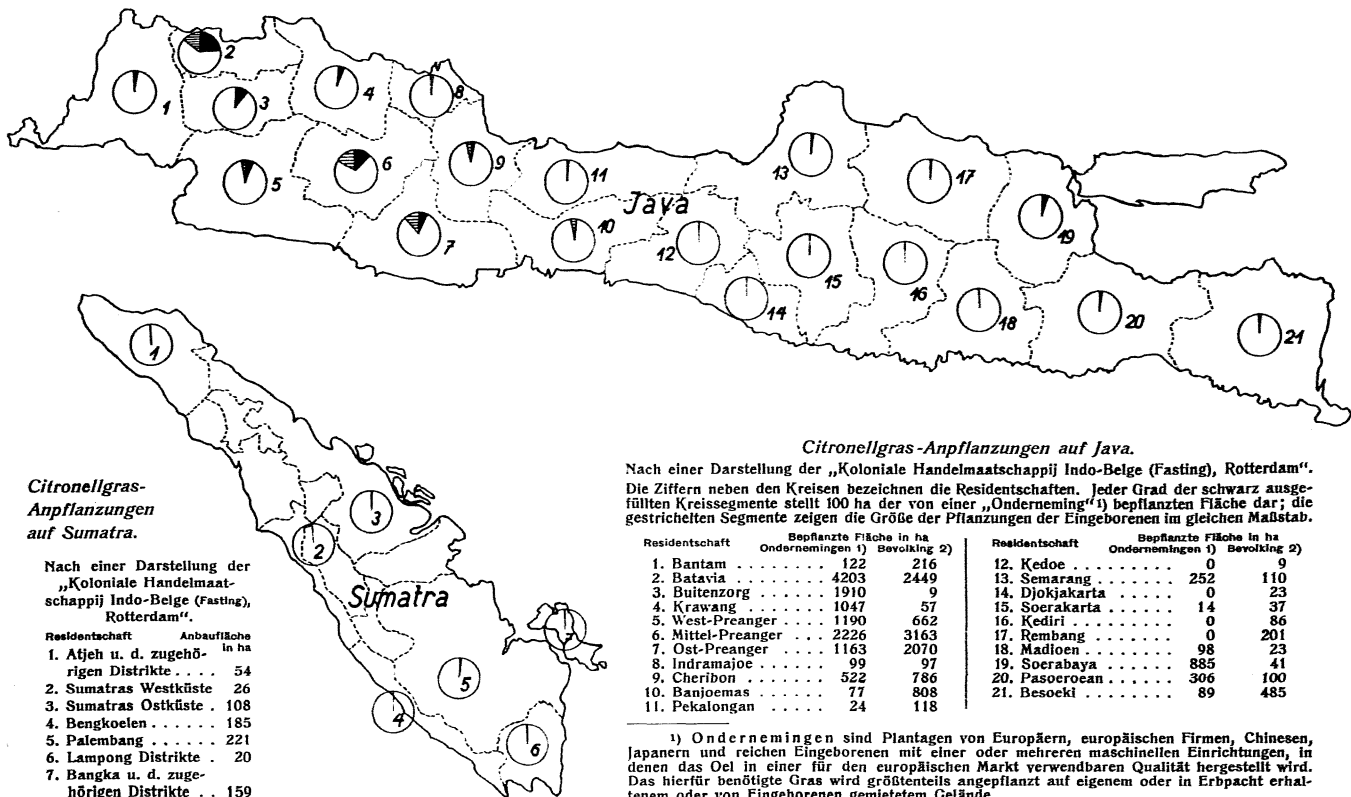
Jahr	kg	Jahr	kg	Jahr	kg
1913 . . .	75230	1918 . . .	228124	1923 . . .	477758
1914 . . .	136654	1919 . . .	528534	1924 . . .	534349
1915 . . .	233326	1920 . . .	434445	1925 . . .	826945
1916 . . .	428743	1921 . . .	273140	1926 . . .	1180077
1917 . . .	515763	1922 . . .	434708	1927 . . .	1313103

[1]) Marshall u. Salamon, Perfum. Record 14 (1923), 254.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 17; **1926**, 21; **1927**, 19; **1928**, 22.

Citronellgras-Anpflanzungen auf Sumatra.

Nach einer Darstellung der „Koloniale Handelmaatschappij Indo-Belge (Fasting), Rotterdam".

Residentschaft	Anbaufläche in ha
1. Atjeh u. d. zugehörigen Distrikte	54
2. Sumatras Westküste	26
3. Sumatras Ostküste	108
4. Bengkoelen	185
5. Palembang	221
6. Lampong Distrikte	20
7. Bangka u. d. zugehörigen Distrikte	159

Citronellgras-Anpflanzungen auf Java.

Nach einer Darstellung der „Koloniale Handelmaatschappij Indo-Belge (Fasting), Rotterdam". Die Ziffern neben den Kreisen bezeichnen die Residentschaften. Jeder Grad der schwarz ausgefüllten Kreissegmente stellt 100 ha der von einer „Onderneming"[1] bepflanzten Fläche dar; die gestrichelten Segmente zeigen die Größe der Pflanzungen der Eingeborenen im gleichen Maßstab.

Residentschaft	Bepflanzte Fläche in ha Ondernemingen 1)	Bevolking 2)	Residentschaft	Bepflanzte Fläche in ha Ondernemingen 1)	Bevolking 2)
1. Bantam	122	216	12. Kedoe	0	9
2. Batavia	4203	2449	13. Semarang	252	110
3. Buitenzorg	1910	9	14. Djokjakarta	0	23
4. Krawang	1047	57	15. Soerakarta	14	37
5. West-Preanger	1190	662	16. Kediri	0	86
6. Mittel-Preanger	2226	3163	17. Rembang	0	201
7. Ost-Preanger	1163	2070	18. Madioen	98	23
8. Indramajoe	99	97	19. Soerabaya	885	41
9. Cheribon	522	786	20. Pasoeroean	306	100
10. Banjoemas	77	808	21. Besoeki	89	485
11. Pekalongan	24	118			

1) Ondernemingen sind Plantagen von Europäern, europäischen Firmen, Chinesen, Japanern und reichen Eingeborenen mit einer oder mehreren maschinellen Einrichtungen, in denen das Oel in einer für den europäischen Markt verwendbaren Qualität hergestellt wird. Das hierfür benötigte Gras wird größtenteils angepflanzt auf eigenem oder in Erbpacht erhaltenem oder von Eingeborenen gemietetem Gelände.

2) Bevolking sind Anpflanzungen von Eingeborenen oder kleinen Chinesen, meist auf eigenem Grund und Boden; meistens werden sie ohne Kapital unter Mithilfe der ganzen Familie betrieben oder mit Vorschüssen von „Ondernemingen" unterstützt, denen sie später das reife Gras zu liefern haben.

Die Zahlen für 1925 bis 1927 sind Nettogewichte. Ob die für 1913 bis 1924 angeführten Mengen Brutto- oder Nettogewichte bezeichnen, ist zweifelhaft. Vgl. darüber Zander, Chem. Industrie 51 (1928), 397.

Über die Ausfuhr nach den einzelnen Ländern gibt die Statistik über die Jahre 1925 bis 1927 Auskunft:

	1925	1926	1927	
Holland	26936	43618	92158	Kilo netto
„ transito	29170	7582	14843	„ „
Großbritannien	97390	248065	236558	„ „
„ transito	1260	8382	14139	„ „
Deutschland	19318	46649	75871	„ „
Frankreich	201738	330827	305231	„ „
„ transito	108833	111351	141190	„ „
Spanien	743	—	—	„ „
Italien	2161	—		„ „
Ägypten	300	—	—	„ „
Vereinigte Staaten, Ostküste	266450	270256	303426	„ „
„ „ Westküste	—	—	8320	„ „
Südafrika	1027	511	516	„ „
Singapore	988	3515	1381	„ „
China	12345	23033	19741	„ „
Japan	45867	74614	78305	„ „
Philippinen	1017	—		„ „
Australien	11268	11679	13819	„ „
Verschiedene Länder	136	1074	7605	„ „
Insgesamt:	826947	1181156	1313103	Kilo netto

184. Citronellöle verschiedener Herkunft.

Bei der großen Bedeutung, die dem Citronellöl zukommt, ist es erklärlich, daß vielfach Anbauversuche in verschiedenen Tropenländern mit Citronellgras gemacht worden sind, und zwar, wie aus den Eigenschaften der dabei erhaltenen Öle zu schließen ist, in der Hauptsache mit *Maha Pengiri*-Gras.

1. CITRONELLÖL VON DER MALAYISCHEN HALBINSEL. Bereits seit längerer Zeit wird auf der Malayischen Halbinsel das *Maha Pengiri*-Gras kultiviert und auf Öl verarbeitet. Carle[1]) beschreibt im Jahre 1907 zwei Destillationsanlagen, von denen sich die eine im Distrikt Johore, die andere im Weichbild von Singapore befand.

[1]) Bulletin de la Chambre d'Agriculture de la Cochinchine **10** (1907), Septemberheft, S. 18 u. 36; Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 29.

Neuerdings tritt C. D. V. Georgi[1]) dafür ein, daß man dem Anbau des Citronellgrases, das man dort auf den Abhängen der Hügel pflanzt, um den Boden zu festigen, größere Aufmerksamkeit schenkt.

Das Gras sollte nie zum Blühen kommen und mindestens zweimal im Jahre geschnitten werden, denn der Gehalt an ätherischem Öl ist am größten, wenn die Blätter jung sind. Auch im Laufe der Jahre verringert sich der Ölgehalt der Pflanzen. Darum sollte man die Kulturen nach spätestens 10 Jahren durch neue ersetzen. Das zwischen Kautschukbäumen gepflanzte Gras gedeiht weniger gut als die den vollen Sonnenstrahlen ausgesetzten Pflanzen. — Trocknen des Grases vor der Destillation bietet manche Vorteile. Da das Volumen stark herabgedrückt wird (60 bis 65 % Wasserverlust in 4 bis 5 Tagen), können größere Mengen auf einmal destilliert werden; der geringere Wassergehalt bedingt ferner eine Ersparnis an Brennmaterial. Außerdem trennt sich das aus trockenem Material gewonnene Öl leichter vom Destillationswasser als das aus frischem Grase destillierte. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 0,5 bis 0,6 % Öl, von einem Grase, das man 18 Monate lang nicht geschnitten hatte, aber nur 0,3 %. 1 t frisches Gras lieferte 11 bis 13 lbs. Öl, 1 acre (etwa 5 t Gras) 60 lbs. Öl.

Das Öl gleicht in seinen Eigenschaften dem javanischen. Ein von Georgi gewonnenes Öl hatte folgende Konstanten: $d_{15,5°}$ 0,8852, $n_{D20°}$ 1,4678, acetylierbare Bestandteile 88,9 %, mischbar mit 80 %igem Alkohol, nach Zugabe von 3 Volumen leichte Opalescenz.

Ein anderes Öl war nach der Beschreibung von B. J. Eaton[2]) blaßgelb und löste sich in 1 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols. $d_{15,5°}$ 0,8890. Der Gehalt an Gesamtgeraniol betrug 82,4 %, wovon auf Geraniol 27,7 % und auf Citronellal 54,7 % (?) entfielen.

2. BURMA-CITRONELLÖL. Seit 1912 hat man in Burma begonnen, Citronellgras in der Nähe von Moulmein und Amherst mit gutem Erfolg anzubauen und zur Gewinnung von Citronellöl zu verwerten[3]). 1914 wurde auf dem Londoner Markt Burma-Citronellöl, das 82 bis 94,7 % Gesamtgeraniol enthielt, als ein dem Javaöl gleichwertiges Produkt anerkannt.

Ein anderes, aus Burma stammendes Öl[4]), das aus sog. „Sweet-scented lemongrass" destilliert war, glich in seinem ganzen

[1]) The Malayan agricult. Journ. 12 (1924), 7; Bericht von Schimmel & Co. 1925, 15.

[2]) Agric. Bull. of the Straits and Fed. Malay States 1909, Nr. 4, p. 142; Chemist and Druggist 75 (1909), 21.

[3]) Chemist and Druggist 91 (1919), 815; Chem.-Ztg. 44 (1920), 38.

[4]) Perfum. Record 4 (1913), 3.

Verhalten dem Java-Citronellöl. Von zwei Mustern hatte das eine ein spezifisches Gewicht von 0,893 und 91,5 % Gesamtgeraniol, während sich bei dem andern ($d_{15°}$ 0,896) der Gehalt an diesem auf 101,5 % berechnete. Es ergab sich ferner, daß hier die Menge des Citronellals die des Geraniols ganz bedeutend übertraf.

3. SUMATRANISCHES CITRONELLÖL. Von dem an der Westküste Atjehs auf Sumatra angebauten Citronellgras von *Cymbopogon Winterianus* hat man im Jahre 1925 das erste Öl gewonnen. Die Untersuchung ergab einen Gesamtgeraniolgehalt von 89 %[1]).

Vier im Laboratorium von Schimmel & Co. untersuchte Muster zeichneten sich durch hohen Citronellalgehalt aus. $d_{15°}$ 0,8783 bis 0,8932; α_D —1° 15′ bis —4° 15′; $n_{D20°}$ 1,46836 (1 Bestimmung). Gesamtgeraniol 86,2 bis 93,4 %; Citronellal 40,6 bis 57,3 %. Löslich in 1 u. m. Vol. 80 %igen Alkohols; die verdünnte Lösung war z. T. schwach opal.

4. CITRONELLÖL VON CELEBES. Nach A. Reclaire[2]) hatten Citronellöle vom Java-Typus, die seit einiger Zeit auf Celebes destilliert werden, folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,8919 bis 0,8950, α_D — 0,5 bis — 3,2°, $n_{D20°}$ 1,4691 bis 1,4712, löslich in 1 u. m. Vol. 80 %igen Alkohols, Gesamt-Geraniol 85,1 bis 92,6 %, meist etwa 88 %, Siederückstand 5,8 bis 9,6 % (bis 250° abdestilliert bei gewöhnlichem Druck).

5. FORMOSANISCHES CITRONELLÖL. Es besitzt nach K. Kafuku[3]) die Eigenschaften des Java-Citronellöls: $d_{17°}$ 0,8868, α_D 24° 24′ (die Drehungsrichtung ist nicht angegeben), $n_{D17°}$ 1,4700. Es enthält 84,97 % Gesamtgeraniol (38,98 % Citronellol (Citronellal?) und 37,23 % Geraniol, nach der Phthalsäureanhydrid-Methode bestimmt) und löst sich in jedem Verhältnis in 90 %igem, in 0,9 Vol. 80 %igem und in 4,6 Vol. 70 %igem Alkohol.

6. CITRONELLÖL VON GUATEMALA. Ein von Schimmel & Co. untersuchtes Muster besaß die Eigenschaften der aus dem *Maha Pengiri*-Gras gewonnenen Öle. $d_{15°}$ 0,8915; α_D —2° 39′; $n_{D20°}$

[1]) Bataviaasch Nieuwsblad vom 15. VI. 1925; Pharm. Tijdschrift voor Nederlandsch Indië 2 (1925), 357.

[2]) Riechstoffindustrie 1927, 76.

[3]) J. Chem. Ind. Tokyo 19 (1916), 411; Journ. Soc. chem. Industry 35 (1916), 865.

1,47151; Gesamtgeraniol 88,2 %; Citronellal 36,0 %; löslich in 1 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

7. CITRONELLÖL VON NEUGUINEA[1]. Die dort seinerzeit destillierten Öle glichen dem Java-Citronellöl, wie aus dem Verhalten zweier von Schimmel & Co. untersuchter Muster hervorging: $d_{15°}$ 0,8819, α_D − 0° 46′; $n_{D20°}$ 1,46278, Gesamtgeraniol 85,9 % und $d_{15°}$ 0,8964, α_D − 1° 20′, Gesamtgeraniol 78 %.

8. CITRONELLÖL VON JAMAICA. Ein von der Insel Jamaica stammendes Öl, verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,8947, α_D − 4° 16′, $n_{D20°}$ 1,47098, Gesamtgeraniol 86,4 %, löslich in 1,2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung zeigt nach einiger Zeit geringe Opalescenz.

9. CITRONELLÖL VON DEN SEYCHELLEN. Auf den Seychellen hat man nach Angabe des Imperial Institute in London[2]) 1903 mit Kulturversuchen von Ceylon-Citronellgras begonnen und ein dem Ceylon-Öl ebenbürtiges Produkt erhalten. Die bei einer Probedestillation erhaltene Ölausbeute betrug 0,39 %; $d_{15°}$ 0,910; α_D − 12° 49′.

Bei einem aus dem Jahre 1918 stammenden Öl[3]) sind folgende Konstanten festgestellt worden: $d_{15°}$ 0,881, 28° 30′, $n_{D20°}$ 1,477, löslich in 1,7 Vol. 80 %igen Alkohols bei 20°, mit 10 Vol. Trübung, unlöslich in 80 %igem Alkohol bei 15°. Gesamtgeraniol 52,2 %, Geraniol 27,5 %, Citronellal 24,7 %.

185. Managrasöl.

Herkunft. Die Mutterpflanze des Citronellgrases ist nach O. Stapf[4]) wahrscheinlich das Managras, von dem es zwei Varietäten, *Cymbopogon nardus* var. *Linnaei* (typicus) und *C. nardus* var. *confertiflorus* gibt. In Ceylon macht der Eingeborene noch weitere Unterschiede und hat für die einzelnen Spielarten eine Reihe Namen, die Stapf aber sämtlich auf die beiden genannten Varietäten zurückführt. Die Öle dieser beiden

---

[1]) P. Preuß, Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 19 (1909), 25.

[2]) Bull. Imp. Inst. 6 (1908), 109.

[3]) Ebenda 18 (1920), 338.

[4]) J. F. Jowitt, Cymbopogon Grass Oils in Ceylon. Circulars and Agricultural Journal of the Royal Botanic Gardens Ceylon 5 (1910), No. 12, S. 115. Vgl. auch S. S. Pickles, Bull. Imp. Inst. 8 (1910), 144.

Grasarten haben nun keine für die einzelne Varietät charakteristischen Merkmale, vielmehr wechseln Ausbeuten und Eigenschaften bei beiden gleich unregelmäßig, was wahrscheinlich mit der Kultur und der Düngung sowie mit der Jahreszeit, in der die Öle gewonnen werden, zusammenhängt.

Gewinnung. Von beiden Varietäten sind von J. F. Jowitt[1]) in Bandarawela auf Ceylon Versuche mit dem Anbau und der Destillation gemacht worden. Die dabei erhaltenen Öle wurden im Imperial Institute in London von S. S. Pickles[1]) untersucht. Die Ausbeuten betrugen zwischen 0,06 und 0,45 %; besonders niedrig waren sie bei den im Mai destillierten Gräsern, in den darauf folgenden Monaten meist größer.

Eigenschaften. 1. Öl von *C. nardus* var. *Linnaei:* $d_{15°}$ 0,894 bis 0,926, α_D + 4° 54′ bis — 6° 42′, Gesamtgeraniol 43,5 bis 64,7 %. 2. Öl von *C. nardus* var. *confertiflorus:* $d_{15°}$ 0,900 bis 0,929, α_D + 12° 12′ bis — 2° 11′, Gesamtgeraniol 39,1 bis 64,2 %.

Alle Öle waren hell- bis dunkelgelb und rochen mit wenigen Ausnahmen angenehm citronellartig, aber meist etwas stechend. Sie gaben mit 1 bis 1,4 Vol. 80 %igen Alkohols eine klare Lösung, die bei Zusatz von 10 Vol. Lösungsmittel mehr oder weniger deutliche Opalescenz, in zwei Fällen auch leichte Trübung zeigte; nur bei einem einzigen Öl blieb die Lösung auch in der Verdünnung klar. Neben dem Gehalt an Gesamtgeraniol wurde noch das Geraniol gesondert nach der Phthalsäureanhydridmethode bestimmt. Dabei ergab sich, daß der Geraniolgehalt bei diesen beiden Grasölen ebenso schwankte wie die sonstigen Eigenschaften.

186. Java lemon olie.

Es mag hier noch ein Öl erwähnt werden, von dem der Firma Schimmel & Co.[2]) wiederholt unter dem Namen „Java lemon olie" Muster zugegangen sind. Über die Stammpflanze hatte sich nichts ermitteln lassen, doch handelt es sich dabei offenbar um eine *Andropogon*-Art, und zwar vielleicht um das wilde Managras (siehe S. 372), denn die Öle konnten noch am ehesten als eine Art Citronellöl angesprochen werden, wenn sie

[1]) Siehe Note 4, S. 372.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 21.

auch im Geruch davon etwas verschieden waren. Die Konstanten bewegten sich innerhalb folgender Grenzen: $d_{15°}$ 0,8809 bis 0,8914, α_D + 10° 6′ bis + 14° 52′, $n_{D20°}$ 1,46466 bis 1,46684, Gesamtgeraniol 49,1 bis 50,9 %. Die Öle waren leicht löslich in 80 %igem Alkohol (ca. 1 Vol.), beim Verdünnen der konzentrierten Lösung trat aber stets Trübung ein.

Von besonderem Interesse ist, daß diese Öle l-Citronellal enthalten, das noch in keinem andern ätherischen Öl angetroffen worden ist. Der aus einem der Öle mit Bisulfitlösung abgeschiedene Aldehyd hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 205 bis 208°, $d_{15°}$ 0,8567, α_D — 3°, $n_{D20°}$ 1,44791, Smp. des Semicarbazons 74°. Weitere Bestandteile sind Cineol und wahrscheinlich auch Limonen oder ein Gemisch von Limonen und Dipenten.

187. Kamelgrasöl.

Herkunft. Das Kamelgras, *Cymbopogon schoenanthus* Spreng. (*Andropogon schoenanthus* L.; *A. laniger* Desf.; *A. iwarancusa* subsp. *laniger* Hook. f.)[1]), war schon in frühester Zeit bekannt und fand vielfache Anwendung zu medizinischen und kosmetischen Zwecken.

In den alten Pharmakopöen und Kräuterbüchern wird es als *Herba Schoenanthi* geführt, doch waren auch noch andre Namen dafür in Gebrauch, wie beispielsweise *Juncus odoratus* und *Foenum*[2]) oder *Palea camelorum*. Der vielfach dafür gebrauchte arabische Name ist *Izkhir*. Als charakteristische Wüstenpflanze, die mit einem Minimum von Wasser auskommen kann, ist es über Nordafrika und Arabien verbreitet, außerdem findet es sich in der persischen Provinz Kirman, wo es in Höhen bis zu 2000 m und darüber anzutreffen ist, und von Südwest-Afghanistan und Nordwest-Belutschistan bis nach Pantschab. In den Wüsten bildet es die Hauptnahrung der Kamele.

Bei der Destillation des trocknen Grases, wie es in den indischen Bazaren feilgeboten wird, erhielt Dymock[3]) 1 % Öl.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Dymock beobachtete das spez. Gewicht 0,905 bei 29,5° und den Drehungswinkel α_D — 4°. Schimmel & Co.[4]) fanden das spez. Gewicht 0,915

---

[1]) O. Stapf, Kew Bull. **1906**, 303.

[2]) Flückiger and Hanbury, Pharmacographia II. Edit., p. 728.

[3]) Dymock, Warden and Hooper, Pharmacographia indica, Band III, S. 564.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1892**, 44.

bei 15° und den Drehungswinkel $\alpha_D + 34° 38'$. Das Kamelgrasöl erinnert im Geruch an Elemiöl, was bei seinem Gehalt an Phellandren[1]) erklärlich ist. Bei der Destillation geht das Öl von 170 bis 250° über.

188. Delftgrasöl.

Das durch seinen anis- oder fenchelartigen Geruch ausgezeichnete Delftgras, *Cymbopogon polyneuros* Stapf (*Andropogon polyneuros* Steud.; *A. versicolor* Nees; *A. schoenanthus* var. *versicolor* Hack.; *A. nardoides β minor* Nees ex Steud.)[2]), findet sich im südwestlichen Teil von Vorderindien, besonders in den Nil-giris und ersetzt hier *C. Martini*. Außerdem kommt es auf Ceylon vor, und zwar vorzugsweise in größeren Höhen (bis zu 1500 m), ferner auf der Insel Delft in der Adamstraße, wo es den Namen „Delftgras" führt und ein gutes Pferdefutter bildet. Das Öl ist zuerst im Jahre 1902 in Utakamand destilliert und in einer Ausbeute von 0,25 % erhalten worden. Später sind nach einer vom Imperial Institute[3]) in London veröffentlichten Untersuchung vier Ölproben von Jowitt in Bandarawela (Ceylon) aus dieser Grasart destilliert worden. Die Ausbeuten an Öl bewegten sich zwischen 0,20 und 0,34 %. Die Eigenschaften hat S. S. Pickles in London bestimmt. Die Destillate waren von gelber bis rötlichbrauner Farbe und eigentümlich süßlichem Geruch, der aber ganz verschieden war von dem des Citronell- und Lemongrasöls: $d_{15°}$ 0,936 bis 0,951, $\alpha_D + 30° 53'$ bis $+ 55° 15'$. Alle vier Öle lösten sich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, bei 10 Vol. trat Opalescenz bis Trübung ein. Der Gehalt an acetylierbaren Bestandteilen („Gesamtalkoholen") betrug zwischen 38,7 und 51,8 %, berechnet auf $C_{10}H_{18}O$, doch ist nichts darüber festgestellt worden, ob wirklich alkoholische Verbindungen in den Ölen vorkommen. Nähere Angaben über die Zusammensetzung der Öle fehlen.

189. Öl von Cymbopogon coloratus.

Cymbopogon coloratus Stapf (*Andropogon coloratus* Nees; *A. nardus* var. *coloratus* Hook. f.) ist vom Tinnevelly-Distrikt

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1892**, 44.
[2]) O. Stapf, Kew Bull. **1906**, 345.
[3]) Bull. Imp. Inst. **8** (1910), 144; **10** (1912), 30.

bis zum Anamalaigebirge sowie in der Landschaft Karnatik (Präsidentschaft Madras) verbreitet und gehört zu den Citronengräsern des Malabar-Distrikts. Von *C. flexuosus* unterscheidet es sich u. a. dadurch, das es viel kleiner ist[1]).

Von diesem Grase ist auf den Fidschi-Inseln ein Öl (Ausbeute etwa 0,35 %) durch Destillation erhalten worden, das wie ein Gemisch von Lemongras- und Java-Citronellöl roch.

Eigenschaften. d_{15° 0,911 bis 0,920; α_D − 7° 43′ bis − 10° 20′; löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols u. m., mit 70 %igem Alkohol keine klare Lösung gebend.

Zusammensetzung. Im Imperial Institute[2]) hatte man als Bestandteile Geraniol und Citronellal gefunden. Nach E. Goulding und J. C. Earl[3]) enthält es 23 % Geraniol (nach der Phthalsäureanhydridmethode bestimmt), sowie ca. 10 % Geranylacetat. Zur Kennzeichnung wurde das Geraniol in das bei 82° schmelzende Diphenylurethan übergeführt. Als weitere Bestandteile wurden erkannt: 7,5 % Terpene (vielleicht ein Gemisch von l-Limonen mit einem oder mehreren anderen Terpenen), 40 % Aldehyde, hauptsächlich Citral, 0,75 % Essigsäure und 0,75 % Phenole. Unter den phenolartigen Bestandteilen befand sich ein geruchloser Körper vom Smp. 142°[4]).

190. Inchigrasöl.

Über die botanische Herkunft des Inchigrases bestehen Meinungsverschiedenheiten. Während K. L. Moudgill und K. R. Krishna Iyer[5]) als Stammpflanze die weißblühende Varietät von *Cymbopogon caesius* Stapf (*Inchippul* oder *Succunarippul*) ansehen, glauben B. S. Rao und J. J. Sudborough[6]), daß das Kachigras, dessen Öl (s. später) sich anders verhält als das

---

[1]) O. Stapf, Kew Bull. **1906**, 321.

[2]) Bull. Imp. Inst. **8** (1910), 145; **10** (1912), 27.

[3]) Proceed. chem. Soc. **30** (1914), 10.

[4]) Bemerkung während der Korrektur: Zu ganz anderen Ergebnissen kamen P. Parameswaran Pilley, P. Sanjiva Rao und John Lionel Simonsen bei einer Untersuchung (Journ. Soc. chem. Ind. **47** T. (1928), 52; Chem. Zentralbl. **1928**, II. 192), auf die hier nur hingewiesen werden kann.

[5]) Perfum. Record **13** (1922), 292.

[6]) Journ. Indian Institute of Sc. **8** A (1925), 9; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 25.

Inchigrasöl, von *Cymbopogon caesius* abstammt. Vielleicht liegen botanisch schwer zu unterscheidende Unterarten vor.

Cymbopogon caesius Stapf (*Andropogon caesius*, α et β, Nees; *A. schoenanthus* var. *caesius* Hack.), auch Kamakshigras[1]) genannt, ist sehr nahe verwandt mit *C. Martini*, aber immerhin ausreichend von ihm unterschieden, nur da, wo sich beide Arten begegnen, treten Übergangsformen auf. *C. caesius* wächst in dem größeren Teil des Karnatik, wo es ziemlich gemein ist. Es ersetzt *C. Martini* im südöstlichen Vorderindien.

Neben der weißen ist auch eine rotblühende Varietät der Pflanze bekannt. Während R. B. Rangachariar die weiße Art als *Cymbopogon caesius* Stapf und die rote Art als *Cymbopogon flexuosus* Stapf (Lemongras) bestimmte, hielt der Direktor des botanischen Gartens in Kew die beiden Arten für verschiedene Formen eines und desselben Grases, und zwar von *Cymbopogon flexuosus* Stapf *forma albescens*[2]). — Den Namen *Inchippul* (Ingwergras) hat man der Pflanze gegeben, weil die Blätter beim Reiben nach Ingwer riechen. Das an feuchten Stellen wachsende Gras soll fast geruchlos sein. Demnach finden wir auch hier die Regel bestätigt, daß trockene Standorte der Pflanzen vermehrte Ölbildung zur Folge haben.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Aus der in Süd-Travancore auf trockenen Abhängen wachsenden, weißblühenden Varietät des Inchigrases gewannen Moudgill und Krishna Iyer[2]) durch Dampfdestillation 0,8 % eines hellen, grünlichgelben, beim Aufbewahren bräunlich werdenden Öls. Das ähnlich wie Palmarosaöl riechende Produkt stammte von den oberen lufttrockenen Teilen der Pflanze, die im Oktober gesammelt worden waren, und hatte folgende Konstanten: $d_{4^\circ}^{30^\circ}$ 0,9187, α_{D30° — 38,9°, n_{D30° 1,484, S. Z. 1,7, V. Z. 5,6, V. Z. nach Actlg. 120, löslich in 7 Vol. 80 %igen und in 0,8 Vol. 87 %igen Alkohols, unlöslich in 70 %igem Alkohol, Aldehydgehalt 4,2 % (Hydroxylaminmethode).

In dem Öl wurden nachgewiesen: l-Camphen (Chlorhydrat, Smp. 153 bis 154°; Isoborneol, Smp. 212,5°), d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104,5°), l-Borneol (Smp. 203 bis 204°; Chloral-

[1]) O. Stapf, Kew Bull. **1906**, 341. — Vgl. auch Administration Report of the Government Botanic Gardens and Parks, the Nil-giris, for **1901**, S. 5.

[2]) Perfum. Record **13** (1922), 292.

verbindung, Smp. 55°; saurer Phthalsäureester, Smp. 167°; p-Nitrobenzoat, Smp. 136°), l-Terpineol (Dipentendijodhydrat, Smp. 77°) und nicht näher identifizierte, sesquiterpenartige Verbindungen.

Ein andres, zu 1,5 % aus den Blüten allein gewonnenes Öl hatte die Konstanten: $d_{4°}^{30°}$ 0,9380, $\alpha_{D30°}$ — 37,5°, $n_{D30°}$ 1,495, S. Z. 0,4, V. Z. 6,1, V. Z. nach Actlg. 78,0, löslich in 1 Vol. 87 %igen Alkohols, unlöslich in 70 %igem Alkohol.

Aus den beiden Varietäten des Inchigrases, der roten und der weißen, gewann K. L. Moudgill[1]) ätherische Öle von annähernd gleicher Zusammensetzung. Die Öle hatten folgende Konstanten:

	$d_{4°}^{30°}$	$\alpha_{D30°}$	$n_{D30°}$	S. Z.	E. Z.	E. Z. nach Actlg.
Rote Sorte . . .	0,9130	— 36,0°	1,4820	0	11,4	121,8
Weiße Sorte . . .	0,9110	— 40,0°	1,4815	0	9,4	117,4

Die Blüten lieferten größere Ölausbeuten als die Blätter. Aus den ätherischen Ölen (der ganzen Pflanze?) wurden folgende Bestandteile isoliert: Ein bicyclisches Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Sdp. 112 bis 115°, bei ? mm Druck); $d_{4°}^{30°}$ 0,9064; $\alpha_{D30°}$ — 12°; $n_{D30°}$ 1,5005; es lieferte mit Brom in Eisessig ein flüssiges Dibromid $C_{15}H_{24}Br_2$, mit Bromwasserstoff ein flüssiges Monohydrobromid $C_{15}H_{25}Br$), ein optisch inaktiver tertiärer Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ (Sdp. 147 bis 149°[2]); ließ sich nur schwer acetylieren), ein Aldehyd $C_{10}H_{14}O$ oder $C_{10}H_{16}O$? (Sdp. 92 bis 94° [4 bis 5 mm]; $\alpha_{D30°}$ 6,5°; Semicarbazone, Smp. 164 und 181°), eine optisch inaktive, ungesättigte Säure $C_{16}H_{30}O_2$, Essigsäure, Buttersäure, l-Limonen, l-Camphen, l-Borneol und l-Terpineol.

Ein aus Travancore stammendes Inchigrasöl wurde im Imperial Institute in London[2]) untersucht und hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,924, α_D — 39,85°, n_D 1,486, S. Z. 1,0, E. Z. 9,4, E. Z. nach Actlg. 91,0 (entsprechend 26,8 % Geraniol), Aldehydgehalt 3 % (Bisulfitmethode), unlöslich in 70 %igem Alkohol. Das gelblichbraune Öl erinnerte im Geruch an Palmarosaöl.

Eine im Laboratorium von Schimmel & Co.[3]) zur Untersuchung gekommene Probe verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,9250, α_D — 34° 25′, $n_{D20°}$ 1,48895, S. Z. 0,9, E. Z. 11,2, E. Z. nach

---

[1]) Quart. Journ. Indian chem. Soc. 2 (1925), 23; Chem. Zentralbl. 1926, I. 525.
[2]) Bull. Imp. Inst. 22 (1924), 268.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. 1926, 59.

Actlg. 89,9, entsprechend 29,4 % $C_{10}H_{18}O$, nicht völlig löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, löslich in 0,3 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols mit geringer Opalescenz.

Diese Konstanten decken sich im allgemeinen mit den von andrer Seite beobachteten, dagegen erinnerte der Geruch nicht an Palmarosaöl, sondern an Ceylon-Citronellöl.

191. Kachigrasöl.

Aus dem in Bangalore und auf der Hochebene von Maisur weit verbreiteten Kachigras erhielten B. S. Rao und J. J. Sudborough[1]) durch Wasserdampfdestillation 0,22 bis 0,53 %[2]) (aus der ganzen Pflanze) und 1,1 bis 1,61 %[2]) (aus den Blütenköpfen) eines dem Gingergrasöl ähnelnden ätherischen Öls.

Als Stammpflanze dieses Grases sehen die Genannten, wie bereits unter Inchigrasöl erwähnt, *Cymbopogon caesius* Stapf an.

Die Öle hatten folgende Konstanten: 1. Aus dem ganzen Grase: $d_{15,5°}^{15,5°}$ 0,9267 bis 0,9339, $\alpha_{25°}$ — 18,3° bis — 45,6°, $n_{D25°}$ 1,4846 bis 1,4856, S. Z. 0,9 bis 2,5, V. Z. 13,2 bis 24,0, V. Z. nach Actlg. 150,4 bis 164,0, Gesamtalkohol ($C_{10}H_{18}O$) 46,7 bis 51,4 %, unlöslich in 70 %igem Alkohol. 2. Aus Blütenköpfen: $d_{25,5°}^{25,5°}$ 0,9181 bis 0,9798, $\alpha_{25°}$ + 9,9° bis — 62,5°, $n_{D25°}$ 1,4838 bis 1,4889, V. Z. 12,0 bis 32,4, V. Z. nach Actlg. 114,6 bis 172,3, Gesamtalkohol (als $C_{10}H_{18}O$) 34,5 bis 54,4 %, teils unlöslich in 70 %igem Alkohol, teils (Öl aus reiferen Blüten) löslich in 2 bis 4 Vol. 70 %igen Alkohols. In den Ölen wurden folgende Bestandteile nachgewiesen: Geraniol (Oxydation zu Citral), Perillaalkohol (Semicarbazon des Aldehyds, Smp. 200°), Dipenten (Tetrabromid, Smp. 123 bis 124°), l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°). Im allgemeinen waren die Öle der voll entwickelten Blütenköpfe reicher an sauerstoffhaltigen Bestandteilen und daher löslicher in 70 %igem Alkohol als die Öle von weniger reifen Blütenköpfen.

192. Bothagrasöl und Bodegrasöl.

Bothagras, in Madras wild vorkommend, und Bodegras, in Maisur wachsend, gehören bis jetzt noch nicht näher bestimmten

[1]) Journ. Indian Institute of Sc. 8 A. (1925), 9; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 25.

[2]) Bezogen auf das getrocknete Gras.

Cymbopogon-Arten an. Die ätherischen Öle dieser Gräser ähnelten nach B. S. Rao, J. J. Sudborough und H. E. Watson[1]) im Geruch sehr dem Inchigrasöl aus Travancore und hatten folgende Konstanten: Bothagrasöl aus Madras: $d_{15°}$ 0,9038, $n_{D25°}$ 1,4748, $\alpha_{D25°}$ + 39,3°, V. Z. 44,7, V. Z. nach Actlg. 120,7, Gesamtalkohol als $C_{10}H_{18}O$ 36,5 %; Fraktionen bei gewöhnlichem Druck 150 bis 180° 40 %, 180 bis 240° 30 %, 240 bis 260° 20 %. Bodegrasöl aus Maisur: $d_{15°}$ 0,9231, $n_{D25°}$ 1,4831, $\alpha_{D25°}$ − 24,27°, S. Z. 1,3, V. Z. 45,5, V. Z. nach Actlg. 112,7, Gesamtalkohole als $C_{10}H_{18}O$ 34,4 %.

Zwei aus Madras stammende Bothagrasöle verhielten sich, wie Schimmel & Co.[2]) mitteilen, folgendermaßen: Bräunlichgelb bis bräunlich, $d_{15°}$ 0,9321 und 0,9303, α_D − 18°28′ und − 20°45′, $n_{D20°}$ 1,48693 und 1,48587, S. Z. 2,2 und 2,2, E. Z. 46,7 und 40,1, E. Z. nach Actlg. 112,9 (= 33,9 % $C_{10}H_{18}O$) und 110,1 (= 33,0 % $C_{10}H_{18}O$), löslich in 2,1 und in 3,8 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

Diese beiden Bothagrasöle aus Madras weisen nun nicht Rechts-, sondern Linksdrehung auf und stimmen somit eigentlich mit dem Bodegrasöl von Rao überein. Hiernach möchte man annehmen, daß für beide Öle dieselbe Grasart in Betracht kommt, und daß dafür in Madras lediglich ein anderer Name gebräuchlich ist als in Maisur. Bei den botanisch oft sehr schwer voneinander zu unterscheidenden Cymbopogonarten besteht auch die Möglichkeit, daß nicht immer genau dasselbe Gras destilliert wird. Das erklärt vielleicht die von den oben genannten Autoren für das Bothagrasöl festgestellte Rechtsdrehung sowie den Umstand, daß die Öle solcher weniger bekannten Cymbopogongräser im Geruch nicht immer gleichmäßig ausfallen. Es ist ein ähnlicher Fall wie beim Inchigrasöl, dessen Geruch nach Ansicht von Schimmel & Co. dem des Ceylon-Citronellöls nahekommt, während er von anderer Seite als palmarosa- oder gingergrasölartig bezeichnet wird.

Ebenso verhält es sich nun mit dem Bothagrasöl. Rao, Sudborough und Watson fanden, daß es im Geruch dem Inchigrasöl nahesteht, was aber für die von Schimmel & Co. untersuchten Proben keinesfalls zutrifft, denn hier war der Geruch schwach ingwerartig und daher mit dem des Inchigrasöls überhaupt nicht vergleichbar.

193. Öl von Cymbopogon sennaarensis.

Herkunft und Gewinnung. Das kräftig nach Polei riechende Gras *Cymbopogon sennaarensis* Chiov. ist im britischen Sudan

[1]) Journ. Indian Institute of Sc. 8 A. (1925), 146; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 10.

[2]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 8.

unter dem Namen *„Mahareb“* bekannt. Bei der Destillation des Grases wurde 1[1]) bis 1,2 %[2]) Öl erhalten.

Eigenschaften. $d_{15°}$ 0,9383[1]) und 0,9422[2]); α_D + 29° 38′[2]) und + 34° 14[1]); S. Z. 4,2[2]); E. Z. 14,5[2]); V. Z. 14[1]); E. Z. nach Actlg. 60,2[1]) und 62,1[2]).

Zusammensetzung[2]). In freiem Zustand enthielt das Öl vermutlich Caprylsäure (n-Octylsäure), Decylsäure und Essigsäure und verestert wahrscheinlich Caprylsäure, Decylsäure und Palmitinsäure (Smp. 62,6°). 45 % des Öls reagierten mit Natriumsulfit oder Natriumbisulfit; der aus der Sulfitverbindung mit Hilfe von Natriumhydroxyd wiedergewonnene Körper erwies sich als identisch mit dem Δ^1-Menthenon-3 (Oxim, Oxaminooxim, Bisnitrosoverbindung).

Das Öl enthielt ferner 0,2 % Phenole, aus denen eine Benzoylverbindung vom Smp. 70 bis 72° isoliert wurde; das Phenol näher zu kennzeichnen, war wegen Substanzmangel nicht möglich. Nach Entfernung des Menthenons und der Phenole blieb ein Öl zurück, das nach der Verseifung die Dichte $d_{15°}$ 0,9422 besaß; $\alpha_{D22°}$ + 21° 21′. Von Terpenen wies Roberts in diesem Anteil d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 103 bis 104°) nach. Auch Pinen (Sdp. 153 bis 163°; $d_{15°}$ 0,865; $\alpha_{D22°}$ + 65° 15′) scheint vorhanden zu sein; es wurde aber kein Nitrosochlorid erhalten. Mit Hilfe von Phthalsäureanhydrid wurde aus dem verseiften Öl ein rosenartig riechender Alkohol gewonnen, der bei der Oxydation mit Chromsäure einen nach Tanaceton riechenden Körper lieferte. Die hochsiedenden Anteile des verseiften Öls enthalten einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ vom Sdp. 170 bis 175° (21 mm); 280 bis 285° (gew. Druck); $d_{15°}$ 0,9544; $\alpha_{D24°}$ + 10° 48′. Er läßt sich nicht quantitativ acetylieren. Die Wasserabspaltung mit Hilfe von Phosphorpentoxyd führte zu einem Sesquiterpen vom Sdp. 150 bis 155° (27 mm); $d_{15°}$ 0,9114; $\alpha_{D23°}$ + 24° 24′. Die quantitative Zusammensetzung des Öls ist ungefähr folgende: 13 % Terpene, 45 % Δ^1-Menthenon, 25 % Sesquiterpenalkohol, 3 % Alkohol mit Rosengeruch, 0,2 % Säuren und 11,8 % Rückstand, vermutlich hauptsächlich Sesquiterpene.

[1]) Bull. Imp. Inst. **10** (1912), 31.

[2]) O. D. Roberts, Journ. chem. Soc. **107** (1915), 1465.

194. Öl von Cymbopogon proximus.

Cymbopogon (Andropogon) proximus (Hochst.) Stapf = *Cymbopogon sennaarensis* var. *proximus* (Hochst.) Chiov. = *Gymnanthelia proxima* Anderss. ap. Schweinf. = *Andropogon iwarancusa proximus* Hackl. ist eine in Abessinien und Erythräa wild wachsende Graminee.

Die von F. Bruno[1]) in Palermo aus Samen gezogenen Pflanzen gaben bei der Wasserdampfdestillation 0,424 bis 0,68 % ätherisches Öl.

An einer Probe des Öls ermittelten Schimmel & Co.[2]) folgende Konstanten: d_{15° 0,9169, $\alpha_D + 59^\circ 22'$, n_{D20° 1,48317, trübe löslich in etwa 8 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols, klar löslich in 0,8 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols, S. Z. 1,2, E. Z. 8,4, E. Z. nach Actlg. 25,2. Der Geruch war im ersten Moment poleiartig, später sellerieartig. Der mit Natriumbisulfit reagierende Anteil des Öls roch ebenfalls sellerieartig, doch machte sich daneben auch der Geruch nach Fettaldehyd bemerkbar.

Bruno ist der Ansicht, daß dem Öl von *Cymbopogon proximus* industrielle Bedeutung zukommt, und daß sich die Kultur der Pflanze, insbesondere in Erythräa, lohnen würde.

195. Öl von Cymbopogon (javanensis) rectus.

Das Öl einer auf Java, besonders in Kedu wildwachsenden *Cymbopogon*-Art, die vorläufig als *C. javanensis* bezeichnet wurde, die aber nach van Eerde[3]) identisch mit *C. rectus* A. Camus ist, hat J. J. Hofmann[4]) untersucht. Das Öl ist hellgelb, dünnflüssig und besitzt einen angenehmen, süßlichen Duft, der sich mehr dem Palmarosatypus als dem Citronelltypus nähert. d_{15° 0,9747; $\alpha_D - 2^\circ 54'$; n_{D20° 1,51352; S. Z. 1,25; V. Z. 30,9; V. Z. nach Actlg. 155,1; Gesamtgeraniolgehalt 48,2 %; Gehalt an freien Alkoholen 33,9 %; löslich in 1,9 Vol. 70 %igen und in 0,6 Vol.

---

[1]) Estratto dal Boll. di Studi ed Informazioni del R. Giardino Coloniale di Palermo Vol. VIII. 1925.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. 1927, 24.

[3]) Nieuwe Bijdrage tot de Kennis der indische Grasolien. Proefschrift von W. J. van Eerde. Leiden 1924.

[4]) Pharm. Weekblad 56 (1919), 1279; Apotheker-Ztg. 43 (1920), 652.

80 %igen Alkohols, auf Zusatz von 2,8 Vol. u. m. entsteht Trübung.

Das Öl enthielt neben Spuren phenolartiger Körper kleine Mengen Methylvanillin, Smp. 42° (Phenylhydrazon, Smp. 110 bis 112°) und wenig eines andern Aldehyds (vielleicht Citral).

Verestert waren in dem Öl anwesend Ameisensäure (Reaktionen mit Cernitrat, mit Silbernitrat und mit Quecksilberchlorid), Buttersäure, Valeriansäure und Caprylsäure; diese Säuren wurden u. a. auf mikrochemischem Wege nachgewiesen. Von Terpenen enthielt das Öl l-α-Pinen (Hydrochlorid, Smp. 126°). In dem Öl ist ein Alkohol von angenehmem Rosenduft vorhanden (Sdp. 225°; d 0,8848; Silbersalz des Phthalsäureesters, Smp. 124°). Außerdem enthält es Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 77°; den niedrigen Schmelzpunkt erklärt der Autor durch Verunreinigung des Geraniols mit dem andern Alkohol).

In den hochsiedenden Fraktionen kommt Methylisoeugenol (Dibromid, Smp. 101°) vor; durch eine Methoxylbestimmung wurde gefunden, daß das Öl etwa 30,5 % dieses Körpers enthält.

Das nach Rosen riechende, 40 bis 60 % Geraniol enthaltende Öl wird von den Eingeborenen gewonnen (Ausbeute etwa 0,15 %) und *„Poedoeng"* oder *„Poendoeng semoe merah"* genannt[1]).

196. Öl von Cymbopogon giganteus.

Aus den Blütenständen des in Nigeria wachsenden Tsaurigrases, *Cymbopogon giganteus* Chiov., gewann man im Imperial Institute in London[2]) 1,15 % eines angenehm aromatisch riechenden, an Gingergrasöl erinnernden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,950, $\alpha_{D20°}$ — 42,65°, $n_{D20°}$ 1,493, S. Z. 5,8, E. Z. 9,7, E. Z. nach Actlg. 194,0 (entsprechend 62,4 % Gesamtalkohole, berechnet als $C_{10}H_{18}O$), Aldehydgehalt 10,0 % (Sulfitmethode), löslich in 2 und mehr Vol. 70 %igen Alkohols. Das 60 bis 75 cm lange Gras (Stengel und Blütenstände) lieferte bei der Dampfdestillation nur 0,45 % ätherisches Öl.

---

[1]) de Jong, De aetherische Oliën leverende planten van Nederlandsch Oost-Indië en de bereiding van haar oliën. Berichten van de Afdeeling Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut Nr. 7.

[2]) Bull. Imp. Inst. 22 (1924), 270.

197. Öl von Andropogon schoenanthus subspec. nervatus.

Schimmel & Co.[1]) erhielten durch das Kolonialwirtschaftliche Komitee in Berlin einen kleinen Posten aus dem Sudan stammendes Gras, für das Dr. Gießler, Kustos am botanischen Institut in Leipzig, als Stammpflanze *Andropogon schoenanthus* subspec. *nervatus* Hack. erkannte. Es wurde daraus 1,9 % eines bräunlichen Öls gewonnen, das zwar gewisse Ähnlichkeit mit den gewöhnlichen Gingergrasdestillaten zeigte, aber wegen seines schwachen Geruchs nicht mit diesen konkurrieren könnte. Seine Konstanten waren folgende: $d_{15°}$ 0,9405, α_D + 26° 22′, $n_{D20°}$ 1,49469, S. Z. 4,6, E. Z. 9,3, E. Z. nach Actlg. 99,1, löslich in 0,5 und mehr Vol. 80 %igen Alkohols; aus der verdünnten Lösung schied sich Paraffin aus.

Öle von anderen Eigenschaften erhielten A. F. Joseph und B. W. Whitfeild[2]) in einer Ausbeute von 0,8 bis 1,5 %, als sie blühendes Naalgras, von *Cymbopogon nervatus* Chiov. = *Andropogon schoenanthus* subspec. *nervatus* Hack. mit Wasser oder Wasserdampf destillierten. Das Gras ist in den zentralen Ländern des Sudans, am blauen Nil und in den Provinzen von Kordofan zwischen dem 10. und 15. Breitengrad, sehr verbreitet. Das Öl, das sie aus drei verschiedenen Grasmustern erhielten, ähnelte im Geruch dem Gingergrasöl, war hellgelb, und hatte folgende Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,953 bis 0,955, α — 31 bis — 50°, $n_{D20°}$ 1,492 bis 1,495, S. Z. 3,6 bis 4,4, E. Z. 21,8 bis 29,6, E. Z. nach Actlg. 189,2 bis 198,1, löslich in 1,2 bis 1,6 Vol. 70 %igen Alkohols. Das Öl ließ sich schwer in einzelne Fraktionen zerlegen, da ständig hochsiedende, viskose Bestandteile, vielleicht Kondensationsprodukte, mit wenig angenehmem, harzigem Geruch entstanden. Allen Anzeichen nach enthielt das Öl in der Hauptsache zwei Bestandteile, l-Limonen und Perillaalkohol. Bei 5 mm Druck wurden 36 % bei 66° siedende Bestandteile (Rohlimonen, Sdp. 175 bis 177°, d 0,867, α — 99,5°, n 1,481)[3]) und eine kleine, bei 115° siedende Fraktion (Perillaalkohol, d 0,963, α — 15°, n 1,496)[3]) gewonnen. Die hochsiedenden, viskosen Bestandteile hatten folgende Konstanten: Sdp. über 230°, d 1,015, n 1,510, V. Z. 47,4, Mol.-Gew. in Benzollösung 380,0.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 19; Oktober **1911**, 17.

[2]) Journ. Soc. chem. Ind. **41** (1922), T. 144.

[3]) Andre Identitätsbeweise werden von den Autoren nicht gegeben.

198. Öl von Andropogon odoratus.

Andropogon odoratus Lisb.[1]) = *Amphilophis odorata* A. Camus ist ein an der Westküste Westindiens wildwachsendes, im Geruch an Ingwer erinnerndes Gras, das von den Eingeborenen der Distrikte Poona und Thana wegen seines Aromas als Genußmittel gebraucht wird und dort unter dem Namen „*Vaidigavat*" oder „*Veddigavat*" und „*Usadhana*" bekannt ist. Aus dem im Versuchsgarten in Buitenzorg angebauten Grase gewann A. W. K. de Jong etwa 0,3 % eines citronengelben, scharf und bitter schmeckenden und terpentinölartig riechenden Öls, das van Eerde[2]) untersuchte: $d_{15°}$ 0,9352, $n_{D20°}$ 1,48511, $\alpha_{D20°}$ —37° 22′, S. Z. 5,5, V. Z. 43,72, V. Z. nach Actlg. 155,55, freie Alkohole ($C_{10}H_{18}O$) 23,31 %, gebundene Alkohole 10,51 %, p-Methoxyzimtsäure 0,79 % (doppelter Schmelzpunkt 168° und 183°)[5]). In dem Öl wurden ferner nachgewiesen: l-Camphen (Smp. 42°; Sdp. 159°), l-α-Pinen (Semicarbazon der Pinonsäure, Smp. 200 bis 203°), l-Borneol (Smp. 203°; Sdp. 212°; Phenylurethan, Smp. 137 bis 138°), Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 79 bis 80°), Buttersäure (Calcium- und Kupfersalz) und ein nicht identifizierter Aldehyd.

An früher destillierten Ölen wurden folgende Eigenschaften festgestellt: $d_{31°}$ 0,931, α_D —22,75°[3]); $d_{15°}$ 0,915, α_D —23° 10′[4]); $d_{26°}$ 0,914, α_D —31° 10′[5]); $d_{26°}$ 0,914, α_D —34° 44′, V. Z. 33,6, V. Z. nach Actlg. 98,9[6]).

199. Öl von Andropogon intermedius.

Andropogon intermedius R. Br. = *Amphilophis intermedia* Stapf kommt in Vorderindien, China, Tonkin, Cochinchina, auf den Philippinen, Sumatra, Java und in Australien, nicht selten in großen Mengen, vor. In Indien ist das Gras unter dem malayischen Namen „*Roempoet pipit*", auf Flores als „*Poang*" bekannt. Das orangefarbige, im Geruch an „*Akar wangi*" (Vetivergras)

[1]) Vgl. O. Stapf, Kew Bull. 1906, 349.

[2]) Nieuwe Bijdrage tot de Kennis der indische Grasolien. Proefschrift von W. J. van Eerde. Leiden 1924.

[3]) Dymock, Warden u. Hooper, Pharmacographia indica, Bd. III, S. 571.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 44.

[5]) Jaarb. dep. landb. in Ned.-Indië, Batavia 1910, 49.

[6]) Ebenda 1911, 44.

erinnernde Öl hatte nach van Eerde[1]) folgende Konstanten: $d_{20°}$ 0,9850, $\alpha_{D20°}$ − 9,50°, $n_{D20°}$ 1,5018, S. Z. 15,65, V. Z. 72,64, V. Z. nach Actlg. 176,64, freie Alkohole ($C_{10}H_{18}O$) 36,15 %, gebundene Alkohole 15,68 %. Das Öl enthielt l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 103°), Essigsäure und Buttersäure.

Im Botanischen Institut von Buitenzorg[2]) ist ein Öl von *Andropogon intermedius* (R. Br.?) gewonnen worden, das das spez. Gewicht 0,889 (26°) und die Drehung α_D 21° 52′ hatte. Ein zweites Muster, das ebenfalls dort destilliert war[3]) (Ausbeute 0,03 %), hatte die Eigenschaften: $d_{26°}$ 0,919, α_D 15° 30′.

200. Öl von Andropogon iwarancusa.

Andropogon iwarancusa Jones ist im Himalaja-Gebirge in der äußeren Bergzone von Kaschmir bis Assam bis zu einer Höhe von 8000 Fuß und in der Ebene vom Nordwest-Himalaja bis Bombay verbreitet. Bei der Destillation des Grases wird etwa 1 % eines pfefferminzartig riechenden Öls gewonnen.

Eigenschaften. Es sind die Konstanten zweier verschiedener Öle bekannt geworden.

Nr. 1. $d_{80°}^{80°}$ 0,9203; $[\alpha]_{D80°}$ + 51,68°; $n_{D80°}$ 1,481; S. Z. 0,7; V. Z. 12,0; V. Z. nach Actlg. 47,4; Ketongehalt (durch Absorption mit neutraler Natriumsulfitlösung bestimmt) 77 Vol.-%[4]).

Nr. 2. d 0,9228; α + 42,8°; n 1,4858; Ketongehalt 44 %[5]).

Zusammensetzung. Das im Öl bis zu etwa 24 % enthaltene Terpen ist, wie J. L. Simonsen[6]) durch Darstellung der charakteristischen Chloride und der Oxydationsprodukte nachwies, d-Δ^4-Caren. Den Hauptbestandteil des Öls (bis 80 %) bildet dl-Δ^1-p-Menthenon-3 = dl-Piperiton, dessen Gegenwart von Simonsen durch die Bildung des Benzylidenderivates (Smp. 61°) und des Oxaminoxims (Smp. 170 bis 171°), durch die

---

[1]) Nieuwe Bijdrage tot de Kennis der indische Grasolien. Proefschrift von W. J. van Eerde. Leiden 1924.

[2]) Jaarb. dep. landb. in Ned.-Indië, Batavia 1907, 67.

[3]) Ebenda 1910, 48.

[4]) J. L. Simonsen, Journ. chem. Soc. 119 (1921), 1644.

[5]) J. L. Simonsen u. M. G. Rao, Indian Forest Rec. 9 (1922), 111; Journ. Soc. chem. Ind. 42 (1923), A. 29.

[6]) Journ. chem. Soc. 121 (1922), 2292.

Oxydation des Ketons mit Eisenchlorid zu Thymol und durch die Reduktion des Ketons zu Menthol dargetan wurde.

Außerdem waren in dem Öl Nr. 2 2 % eines nicht identifizierten, rosenartig riechenden Alkohols, 28 % eines Sesquiterpenalkohols (Sdp. 176 bis 177° [31 mm]) und kleine Mengen freier oder gebundener Palmitin-, Decyl- und Octylsäure zugegen.

201. Öl von Andropogon connatus.

P. Rovesti[1]) untersuchte ein aus dem Kraute von *Andropogon connatus* Hochst., einer in Erythräa verbreiteten Graminee, durch Wasserdampfdestillation mit 1,78 % Ausbeute gewonnenes gelbliches, in Geruch und Zusammensetzung an Gingergrasöl erinnerndes Öl: d_{21° 0,9355, α_{D20° — 54° 31′, n_{D28° 1,4951, löslich in 2,1 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 0,13, E. Z. 5,32, E. Z. nach Actlg. 138,13. In dem Öl wurden l-α-Phellandren (Nitrit, Smp. 119 bis 120°), Geraniol (α-Naphthylurethan, Smp. 46 bis 47°), Dihydrocuminalkohol (Naphthylurethan, Smp. 143°), mindestens zu 30 bis 35 % vorhanden, und ein durchdringend riechender Aldehyd nachgewiesen. Außerdem waren Kohlenwasserstoffe und Sesquiterpenverbindungen anwesend, die noch nicht identifiziert werden konnten.

202. Öl von Andropogon procerus.

Andropogon procerus R. Br. = *Cymbopogon procerus* A. Camus findet sich nach Schulz, Müller und andern Autoren in Australien. Das von van Eerde[2]) untersuchte dunkelgelbe Öl roch nach Terpentinöl. Die Konstanten waren: d_{20° 1,0334, α_{D20° — 8,25°, n_{D20° 1,5183, S. Z. 12,20, V. Z. 36,99, V. Z. nach Actlg. 124,68, freie Alkohole ($C_{10}H_{18}O$) 29,70 %, gebundene Alkohole 8,33 %, Elemicin 34,90 %. Ferner waren in dem Öl vorhanden: Pinen (?), Ameisen- und Buttersäure, Propionsäureester und Trimethylgallussäurealdehyd.

Ein in Buitenzorg[3]) mit 0,11 % Ausbeute gewonnenes Öl hatte: d_{26° 0,960, α_D — 11°, S. Z. 1, V. Z. 14, V. Z. nach Actlg. 86,8.

[1]) Annali di Chim. applic. **17** (1927), 561.

[2]) Nieuwe Bijdrage tot de Kennis der indische Grasolien. Proefschrift von W. J. van Eerde. Leiden **1924**.

[3]) Jaarb. dep. landb. in Ned.-Indië, Batavia **1911**, 44.

203. Andropogonöle von unbekannten Spezies.

Kraut und Wurzeln eines im serbischen Bezirk Semendria vorkommenden Andropogongrases, als dessen Stammpflanze entweder *Andropogon gryllus* L. oder *A. ischaemum* Thunb. in Frage kommen soll, lieferten bei einer Probedestillation 0,3 % eines blaßgelben Öls von eigenartig rauhem, nicht besonders angenehmem Geruch[1]). $d_{15°}$ 0,9680; α_D 10°52′; $n_{D20°}$ 1,49951; S. Z. 1,9; E. Z. 8,4; löslich in etwa 2,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols. Es zeigt keine Ähnlichkeit mit einem der bekannten Andropogonöle und ist für Parfümeriezwecke nicht geeignet. Campher, auf den der Geruch des Grases hinzudeuten schien, war in dem Öl nicht enthalten.

Ein zweites, mit einer Ausbeute von 1 % gewonnenes Öl[2]) hatte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,9673, α_D 11°4′, S. Z. 0,9, E. Z. 16,8, E. Z. nach Actlg. 37,3 (entsprechend 10,5 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$), löslich in 2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

Die Wurzeln finden Verwendung zur Herstellung von Wurzelbürsten.

Ein von einer im Botanischen Garten in Buitenzorg (Java) angepflanzten *Andropogon*-Art stammendes Öl ist von Schimmel & Co.[3]) untersucht worden. Es zeigte im Aussehen und Geruch Ähnlichkeit mit Palmarosaöl, hatte aber einen sehr viel niedrigeren Geraniolgehalt. $d_{15°}$ 0,9411; α_D −3°16′; S. Z. 1,9; E. Z. 24,9; E. Z. nach Actlg. 144,5 entsprechend 44,6 % Gesamtgeraniol. Das Öl war in Alkohol nur unvollkommen löslich, was wahrscheinlich auf Verharzung zurückzuführen ist, da sich das mit Wasserdampf rektifizierte Öl klar in 1,7 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols löste.

Offenbar von der gleichen *Andropogon*-Art stammt ein Öl, das im Buitenzorger Jahresbericht von 1906 auf S. 46 erwähnt ist. $d_{20°}$ 0,991 (!); $\alpha_{D26°}$ −2°50′; V. Z. 18,7; V. Z. nach Actlg. 157.

Schimmel & Co.[4]) haben noch ein zweites, aus Buitenzorg erhaltenes Öl untersucht, das aus einer neuen, ebenfalls unbekannten *Andropogon*-Art stammt, vielleicht von derselben

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1917**, 8.

[2]) Ebenda **1918**, 5.

[3]) Ebenda Oktober **1908**, 58.

[4]) Ebenda April **1909**, 17.

Pflanze wie ein im Bericht[1]) des dortigen Instituts erwähntes. Das Öl war blaßgelb und hatte einen eigenartigen, gleichzeitig an Fettaldehyd und Geraniol oder Methylheptenon erinnernden Geruch; d_{15° 0,9961; α_D — 2°; n_{D20° 1,51236; S. Z. 3,6; E. Z. 7,3; löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, bei Zusatz von 3 Vol. u. m. trat Trübung ein. Das Öl reagierte mit Natriumbisulfit; das Reaktionsprodukt lieferte beim Zerlegen mit Sodalösung einen Fettaldehyd, der möglicherweise mit Decylaldehyd identisch ist.

Die Blütenköpfe einer bisher nicht untersuchten, in dem Etawah-Distrikt (Vereinigte Provinzen Indiens) vorkommenden *Andropogon*-Art lieferten nach J. L. Simonsen[2]) bei der Dampfdestillation 0,4 bis 0,5 % eines viskosen, gelblichbraunen, terpenartig riechenden Öls mit folgenden Konstanten: d_{30° 0,9094, $[\alpha]_{D30^\circ}$ + 25,7°, n_{D30° 1,4856, S. Z. 0,57, V. Z. 10,4, V. Z. nach Actlg. 74,32. Das Öl enthielt d-Δ^4-Caren, d-Cadinen, d-Caryophyllen, d-Piperitol, Sdp. 165 bis 170° (200 mm), einen Sesquiterpenalkohol (Sdp. 165 bis 167° [16 mm]) und Capron-, Capryl- und Palmitinsäure[3]).

Schimmel & Co.[4]) erhielten aus Samoa die Wurzelknollen des Mumutagrases, einer *Andropogon*-Art, aus denen sie bei der Dampfdestillation 1,05 % eines braunen ätherischen Öles gewannen, das einen an Vetiveröl erinnernden Geruch besaß. Seine Konstanten waren: d_{15° 0,9845, α_D + 41° 50′, n_{D20° 1,51505, S. Z. 0,9, E. Z. 13,8, E. Z. nach Actlg. 65,2; nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, löslich in 1 Vol. 85 %igen Alkohols u. m. und in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol.

Als *Cymbopogon Nr. 2* bezeichnet van Eerde[5]) vorläufig eine *Andropogon*-Art, die ihren Eigenschaften nach die Mitte hält zwischen den Lemongrasöl liefernden *Cymbopogon*-Arten

---

[1]) Jaarb. dep. landb. in Ned.-Indië, Batavia **1907**, 67.

[2]) Indian Forest Rec. **10** (1924), 153; Journ. Soc. chem. Ind. **44** (1925), B. 827.

[3]) Genauere Angaben fehlen in dem Referat.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 145. Vgl. auch O. Thiele, Chem.-Ztg. **31** (1907), 629.

[5]) Nieuwe Bijdrage tot de Kennis der indische Grasolien. Proefschrift von W. J. van Eerde. Leiden **1924**.

Cymbopogon flexuosus und *Cymbopogon citratus* und dem Citronellöl liefernden *Cymbopogon nardus*. Das von Cymbopogon Nr. 2 gewonnene dunkelgelbe Öl roch nach Apfelsinenlimonade und etwas nach Terpentinöl. Die Konstanten waren folgende: $d_{20°}$ 1,0242, $\alpha_{D20°}$ + 1,17°, $n_{D20°}$ 1,5162, S.Z. 9,65, V.Z. 24,50, V. Z. nach Actlg. 95,12, freie Alkohole ($C_{10}H_{18}O$) 23,48 %, gebundene Alkohole 4,08 %, Elemicin 51,08 % (Nachweis durch Oxydation zu Trimethylgallussäure, Smp. 169,5°). Ferner wurden nachgewiesen: Buttersäure, Ameisensäureester und Trimethylgallussäurealdehyd (?; Smp. 74°; Semicarbazon, Smp. 204°).

204. Queckenwurzelöl.

Eine von Schimmel & Co.[1]) ausgeführte Probedestillation ausgesuchter Queckenwurzeln von *Agropyrum repens* P. B. (*Triticum repens* L.) ergab 0,0065 % eines dunkelbraunen Destillats von schwach aromatischem, etwas süßlichem Geruch. $d_{15°}$ 0,9665; S. Z. 36,2; E. Z. 29,0; nicht völlig löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Drehung und Brechung konnten der dunklen Farbe wegen nicht bestimmt werden.

Eine weitere Portion Queckenwurzeln, die aber mit Esdragonwurzeln untermischt waren, gab 0,052 % ätherisches Öl von hellbrauner Farbe: $d_{15°}$ 0,9670, α_D + 2° 30′, $n_{D20°}$ 1,55359, S. Z. 5,4, E. Z. 10,6, nicht völlig löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, löslich in 2 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols.

205. Öl von Elionurus tripsacoides.

Elionurus tripsacoides H. B. et K. ist ein mit den *Andropogon*-Gräsern verwandtes Gras, das in Zentralamerika sehr häufig ist[2]). Das daraus in einer Ausbeute von 0,1 % gewonnene gelbe Öl erinnert im Geruch etwas an Vetiveröl. d 0,976; α_D — 10°; E. Z. 10,5; V. Z. nach Actlg. 42. Das von 275 bis 325° siedende Öl enthält als Hauptbestandteil ein Sesquiterpen, ferner ist ein Phenol, vielleicht Eugenol, in dem Produkt vorhanden. Mit Eisenchlorid gibt das Öl eine rötlichviolette Farbreaktion.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. 1922, 55.
[2]) Perfum. Record 4 (1913), 98.

206. Öl von Melinis minutiflora.

Das sowohl in Afrika wie in Südamerika weit verbreitete und als Futtergras vielfach angebaute Efwatakalagras *Melinis minutiflora* Beauv. besitzt nach K. Braun[1]) einen eigentümlichen, an Bockshornklee erinnernden Geruch. Wegen dieser Eigenschaft wird es als Mittel gegen die Tsetsefliege, Zecken, Moskitos[2]) und andre Insekten sehr geschätzt.

Die Pflanze hat auf beiden Seiten der Blätter und vor allem auf der Blattscheide zwei Arten von Haaren, mit stumpfem oder spitzem Ende, in denen allein das ätherische Öl enthalten ist[3]).

T. A. Henry[3]) gewann durch Wasserdampfdestillation des Grases und Extraktion der Destillationswässer mit Äther 0,001 % eines braunen, nach Cumin riechenden ätherischen Öls, das in der Kälte kristallisierte, gegen Lackmus sauer reagierte und zur Neutralisation 1,18 % seines Gewichts Natriumhydroxyd brauchte. Aus dem Öl gewann der Autor ein Silbersalz, dessen Analyse (42,6 % Silber) für die Anwesenheit niedriger Fettsäuren (Octylsäure?) sprach. Demnach enthielt das Öl, das bei der Verseifung mit alkoholischer Natronlauge ein in Wasser lösliches Natriumsalz lieferte, freie Säuren, Ester und vielleicht ein Phenol. Der charakteristische Geruch des Öls blieb auch nach Entfernung der Ester und des Phenols bestehen.

Familie: CYPERACEAE.

207. Öl von Cyperus rotundus.

Herkunft. *Cyperus rotundus* L. ist eine im ganzen Sudan in manchen feuchten Gegenden überreichlich vorkommende, „*Seid*" genannte Pflanze, die auch in Indien als gemeines Unkraut weit verbreitet ist.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Aus den getrockneten Wurzelstöcken des sudanesischen Cypergrases gewannen A. F. Joseph und B. W. Whitfeild[4]) 0,5 % eines aromatischen,

[1]) Der Pflanzer **3** (1907), 48.
[2]) Bull. Imp. Inst. **21** (1923), 388.
[3]) Kew Bull. **1922**, 305.
[4]) Journ. Soc. chem. Ind. **41** (1922), T. 172.

nach Campher riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{20°}^{20°}$ 0,9548, α — 19,9°, $n_{D25°}$ 1,4967, S. Z. 1,0, V. Z. 6,6, V. Z. nach Actlg. 105 (entsprechend einem Alkoholgehalt von 45 %), löslich in 4 Vol. 80 %igen Alkohols, in 70 %igem Alkohol unlöslich.

Recht verschieden davon war das Öl, das B. S. Rao, P. B. Panicker und J. J. Sudborough[1]) aus zerkleinerten indischen Wurzelknollen durch Wasserdampfdestillation in einer Ausbeute von 0,53 bis 0,86 % erhalten haben. $d_{15,5°}^{15,5°}$ 0,9829 bis 0,9907; $\alpha_{D25°}$ + 20,1 bis + 42,8°; $n_{D25°}$ 1,5126 bis 1,5156; S. Z. 2,1 bis 3,4; V. Z. 11,7 bis 16,2; V. Z. nach Actlg. 66,5 bis 98,1; unlöslich in 70- und in 80 %igem Alkohol. Die Untersuchung führte zu dem Ergebnis, daß die niedrigen Fraktionen wenigstens zwei Sesquiterpene mit der Molekularrefraktion 65,5 enthielten, daß etwa 30 % Alkohole (als $C_{15}H_{24}O$ berechnet) und größere Mengen von wahrscheinlich Kohlenwasserstoffen in dem Öl vorhanden waren. Die Alkohole reagierten nicht mit Phthalsäureanhydrid und waren darum wahrscheinlich tertiärer Natur.

Auch die Rhizomknolle des in den Tropen, z. B. auch in Togo vorkommenden *Cyperus longus* L. enthält ein ätherisches Öl[2]). Die nach Veilchen riechende Droge wird von den Eingeborenen zum Räuchern der Kleider gebraucht. Nach Holmes finden die Wurzelstöcke von *Cyperus longus* und *C. rotundus* in England bei der Bereitung von Lavendelwasser Verwendung[3]).

208. Öl von Kyllingia odorata.

Die in Brasilien verbreitete Cyperacee *Kyllingia odorata* Vahl. *(Capim cheiroso)* enthält, wie Peckolt vor Jahren feststellte, in den frischen Blättern 0,15 % eines bitter schmeckenden, angenehm riechenden ätherischen Öls ($d_{18°}$ 0,873)[4]).

[1]) Journ. Indian Inst. of Sc. 8 A. (1925), 39.

[2]) G. Volkens, Notizblatt des kgl. bot. Gartens und Museums zu Berlin-Dahlem. Appendix XXII. Nr. 3 vom 30. November 1910, S. 70ff.

[3]) Perfum. Record **10** (1919), 35.

[4]) Aus *„Aleos vegetaes Brasileiros“ (inclusive resinas, gommas, breus, ceras).* Rio de Janeiro 1927, S. 123. Von E. Teixeira da Fonseca.

Familie: PALMAE.

209. Palmettoöl.

Oil of Saw Palmetto.

Herkunft. Die Beeren der in den südlichen Vereinigten Staaten, besonders in Florida wachsenden Palme *Sabal serrulata* R. et Sch. (*Serenoa serrulata* Hook.) werden zur Aromatisierung des Cognacs angewandt und kommen unter der Bezeichnung *„Bayas negros“* in getrocknetem Zustand in den Handel[1]. Ein Öl scheint zuerst von C. C. Sherrard[2]) aus dem mit Chloroform dargestellten Extrakt der Beeren (Ausbeute an Öl 0,54 %) erhalten zu sein. Im Jahre 1895 stellte Coblentz[3]) das Öl, das auch schon 1890 in größerer Menge von J. U. Lloyd[4]) gewonnen worden war, durch Wasserdampfdestillation dar.

Gewinnung. Das Öl wird aus den frischen Beeren in einer Ausbeute von etwa 1,2 % durch Destillation erhalten; trockne Beeren liefern kein Öl[5]). Auch ließ sich ein Öl durch Auspressen der in Alkohol konservierten Früchte gewinnen; das Öl sammelte sich auf der Oberfläche des Saftes an und ließ sich leicht abheben. (P. L. Sherman und C. H. Briggs[6]).)

Eigenschaften. Das destillierte Öl hat einen angenehmen Geruch mit unangenehmem Beigeruch. Das von Lloyd i. J. 1890 dargestellte Öl hatte im Jahre 1900 die Dichte 0,8682 (bei 20°), nach der Destillation unter Minderdruck waren die Eigenschaften: Sdp. 60 bis 170° (18 mm), $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,8679, n_{D20° 1,41233; $\alpha_D \pm 0$ (Schreiner)[5]).

Aus zwei aus dem Preßsaft gewonnenen Ölen (d 0,8651 und 0,8775) wurden bei der Destillation mit Wasserdampf 4 bis 5 % eines bräunlich gefärbten Öls von der Dichte 0,8650 und 0,8653 erhalten.

Zusammensetzung. Sherman und Briggs[6]) untersuchten ein Öl, das sie durch Auspressen der in Alkohol konservierten Beeren gewonnen hatten. Es siedete bei 70 bis 270° (16 mm)

[1]) Zeitschr. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußm. **31** (1916), 282.
[2]) Proceed. Americ. pharm. Ass. **42** (1894), 312.
[3]) Proceed. New Jersey pharm. Ass. **1895**, 63.
[4]) Privatmitteilung an Prof. Kremers.
[5]) O. Schreiner, Pharm. Review **18** (1900), 220.
[6]) Pharmaceutical Archives **2** (1899), 101.

und bestand zu etwa 63 % aus freien Fettsäuren (Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Palmitin- und Ölsäure) sowie zu ungefähr 37 % aus den Äthylestern dieser Säuren. Das aus dem Fruchtfleisch gewonnene Öl enthielt keine Glyceride; diese sowie Stearinsäure wurden aber in dem Öl aus dem Samen gefunden. Den genannten Estern verdankt das Öl seinen obstartigen Geruch.

Da das Palmettoöl viel freie Säuren enthält, liegt die Vermutung nahe, daß sich die Äthylester während der Aufbewahrung der Früchte im Alkohol gebildet haben[1]).

C. A. Mann[2]), der eine ausführliche Studie über die Früchte von *Sabal serrulata* veröffentlicht hat, ist zu dem Schluß gekommen, daß die Beeren kein oder nur Spuren (?) ätherisches Öl enthalten, und daß das Produkt, bisher als das flüchtige Öl untersucht, tatsächlich aus den in den Beeren enthaltenen freien Säuren und dem zur Aufbewahrung verwendeten Alkohol entstanden ist. Er hält es für zweifelhaft, ob ein derartiges Produkt als das ätherische Öl von *Sabal serrulata* bezeichnet werden darf. Das wirkliche Öl besteht nur aus freien Fettsäuren, den Spaltungsprodukten der Glyceride des fetten Öls. Mann fand für das sog. ätherische Öl folgende Eigenschaften: $d_{27°}$ 0,8627, $n_{D27°}$ 1,4294, S. Z. 26,6, E. Z. 226,3.

210. Ätherisches Kokosnußöl.

Herkunft und Gewinnung. Um das rohe fette Kokosnußöl von *Cocos nucifera* L. genießbar zu machen, muß es von übelriechenden Bestandteilen, die hauptsächlich aus Fettsäuren bestehen, befreit und nach Entfernung dieser Säuren mit gespanntem Wasserdampf behandelt werden. Im Destillat findet sich neben mitgerissenem fettem Öl ein ätherisches Öl von unangenehmem Geruch, das A. Haller und A. Lassieur[3]) näher untersucht haben.

Eigenschaften. Das Öl drehte + 0° 28′ im 200 mm-Rohr, es enthielt 0,7 % Säuren (auf Capronsäure berechnet) und 12 %

[1]) O. Schreiner, Pharm. Review **18** (1900), 220.

[2]) Saw Palmetto. A chemical study of the fruit of *Sabal serrulata*. Bull. Univ. Wisconsin No. 767. Science Series Vol. 4, No. 8.

[3]) Compt. rend. **150** (1910), 1013; **151** (1910), 697.

Alkohole (auf Methylnonylcarbinol berechnet), sowie Spuren eines Aldehyds.

Zusammensetzung. Durch Behandlung mit Phthalsäureanhydrid wurden die Alkohole von den übrigen Bestandteilen getrennt und aus dem Alkoholgemisch zwei Anteile vom Sdp. 190 bis 195° (I) und 228 bis 233° (II) abgesondert.

Der Anteil I bildete eine stark riechende Flüssigkeit von folgenden Eigenschaften: $d_{4°}^{25°}$ 0,823, $\alpha_D + 2°$, $n_{D21°}$ 1,4249, Mol.-Refr. 44,8, berechnet für $C_9H_{20}O$ 45,0. Die Analysen stimmten ebenfalls auf die Formel $C_9H_{20}O$. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstand Methylheptylketon, sodaß der Alkohol d-Methylheptylcarbinol, $CH_3CH(OH)C_7H_{15}$, war, dessen optischer Antipode im Rautenöl vorkommt. Die Unterschiede in der Drehung (Methylheptylcarbinol aus Rautenöl dreht —7°28′) sind wahrscheinlich auf eine durch die Behandlung mit Phthalsäureanhydrid verursachte Inversion zurückzuführen.

In der Fraktion II war ein Alkohol enthalten von den Eigenschaften: $d_{4°}^{23°}$ 0,827, $\alpha_D + 1°10'$, $n_{D23°}$ 1,4336, Mol.-Refr. 54,1, ber. f. $C_{11}H_{24}O$ 54,2. Die Analysen deuteten auf die Formel $C_{11}H_{24}O$ hin. Die Oxydation mit Chromsäuremischung führte zu einem Keton (Semicarbazon, Smp. 120 bis 122°). Demnach ist der Alkohol $C_{11}H_{24}O$ d-Methylnonylcarbinol, $CH_3CH(OH)C_9H_{19}$, und das Semicarbazon Methylnonylketonsemicarbazon. Auch von diesem Alkohol kommt der optische Antipode (α_D — 6°12′) im Rautenöl vor.

Von nichtalkoholischen Bestandteilen wurden nachgewiesen: Methyl-n-heptylketon (Semicarbazon, Smp. 119 bis 120°), Methyl-n-nonylketon (Oxim, Smp. 44 bis 45°; Semicarbazon, Smp. 122°) und Methylundecylketon. Aus dem Semicarbazon (Smp. 121 bis 122°) freigemacht, bildete letzteres eine weiße Masse vom Smp. 29°. Die Eigenschaften stimmen mit denen des synthetischen Produktes (Smp. 28°; Sdp. 263°)[1] gut überein.

Außer diesen Ketonen enthält das Öl, wie Schimmel & Co.[2]) fanden, Methyl-n-amylketon. Das daraus hergestellte rohe Semicarbazon schmolz bei 113 bis 114°, nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 122°. Ein Gemisch mit einem Semi-

[1]) Krafft, Berl. Berichte **12** (1879), 1667.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 43.

carbazon, das aus einem Methylamylketon aus Nelkenöl gewonnen war[1]), ergab keine Depression. Es war damit der Nachweis des Methyl-n-amylketons im ätherischen Kokosnußöl erbracht.

Haller und Lassieur sind der Ansicht, daß die im ätherischen Kokosnußöl befindlichen Ketone und Alkohole aus einem in der Kopra vorkommenden, noch unbekannten Körper unter dem Einfluß eines Enzyms entstehen.

Familie: ARACEAE.

211. Calmusöl.

Oleum Calami. — Essence de Calamus. — Oil of Calamus.

Herkunft und Gewinnung. Der durch fast ganz Europa, Asien und Nordamerika verbreitete *Acorus calamus* L., liefert die offizinelle Calmuswurzel, die in ihrem äußeren Rindengewebe sowie im inneren Grundgewebe zahlreiche Zellen, die mit einem ätherischen Öle gefüllt sind, enthält.

Als Stammpflanze des japanischen Calmus wird *Acorus spurius* Schott, dessen Rhizom kaum von dem von *A. calamus* verschieden ist, angegeben[2]). Im *Index Kewensis* werden beide Spezies als synonym bezeichnet; auch Y. Asahina[3]) sieht die japanische Calmuspflanze als identisch mit der europäischen an.

Bei der Dampfdestillation gibt die 70 bis 75 % Wasser enthaltende frische europäische Wurzel 0,5 bis 0,8 %, die ungeschält getrocknete etwa 1,5 bis 4,8 %, die japanische bis 5 % ätherisches Öl.

Calmusschalen (Wurzelrinde) sowohl wie die geschälten Wurzeln geben, wenn sie getrocknet und für sich destilliert werden, geringere Ausbeuten als die getrocknete ungeschälte Wurzel, was daran liegt, daß beim Schälen die Wurzeln in dünnere Streifen zerschnitten werden, die beim Austrocknen durch Verflüchtigung oder Verharzung mehr ätherisches Öl verlieren, als wenn die Wurzel im ganzen Zustande getrocknet wird.

Eigenschaften. Europäisches Calmusöl ist von etwas dickflüssiger Konsistenz und gelber bis braungelber Farbe, von campherartigem, aromatischem Geruch und entsprechendem,

[1]) Walbaum u. Hüthig, Journ. f. prakt. Chem. II. **66** (1902), 48.
[2]) Holmes, Pharmaceutical Journ. III. **10** (1879), 102.
[3]) Apotheker Ztg. **21** (1906), 987.

bitterlich brennendem, gewürzhaftem Geschmack. $d_{15°}$ 0,959 (ausnahmsweise bis herab zu 0,9564 beobachtet[1])) bis 0,972; α_D + 9 bis + 31°; $n_{D20°}$ 1,5028 bis 1,5098; S. Z. bis zu 3,7; E. Z. 4 bis 18; E. Z. nach Actlg. 32 bis 50. Methylzahl (2 Bestimmungen) 15,3 und 16[2]). Calmusöl ist mit 90 %igem Alkohol in nahezu jedem Verhältnis klar mischbar, in verdünnterem Alkohol aber ziemlich schwer löslich. Von 80 %igem Alkohol sind etwa 15 Vol., von 50 %igem etwa 1000 Vol. zur klaren Lösung erforderlich.

Ein in Ungarn destilliertes, von Schimmel & Co. untersuchtes, sehr schwach riechendes Öl verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,9536 (!), α_D + 10°41', $n_{D20°}$ 1,50120, S. Z. 1,8, E. Z. 20,6, E. Z. nach Actlg. 52,3.

Das japanische Calmusöl zeichnet sich durch höheres spez. Gewicht und größere Löslichkeit in 80 %igem Alkohol aus. $d_{15°}$ 0,973 bis 1,023; α_D + 7° 20' bis + 26° 30'[3]); $n_{D20°}$ 1,511 bis 1,528; S. Z. bis 2; E. Z. 2 bis 8; E. Z. nach Actlg. 15 bis 34 (5 Bestimmungen); Methylzahl 9 bis 16; löslich in 1 bis 10 Vol. 80 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung opalisiert vereinzelt schwach; von 90 %igem Alkohol ist bis zu 1 Vol. zur Lösung erforderlich.

Javanisches Calmusöl. Ein von Dr. Carthaus in Java destilliertes Calmusöl ist vom Botanischen Institut in Buitenzorg[4]) untersucht worden. Es hatte folgende Konstanten: $d_{26°}$ 1,06, α_D + 0° 52', V. Z. 9. Zwei aus derselben Quelle stammende Calmusöle, die sich ähnlich verhielten, sind von Schimmel & Co.[5]) beschrieben worden. Die Konstanten des einen waren: $d_{15°}$ 1,0783, α_D + 0° 53', $n_{D20°}$ 1,55043, E. Z. 12; die des anderen: $d_{15°}$ 1,0771, α_D + 0° 51', $n_{D20°}$ 1,55065. Von dem europäischen Calmusöl unterscheiden sich diese Öle durch das höhere spezifische Gewicht, die viel geringere Drehung und den stärkeren Brechungsindex. Auch lösen sich die javanischen Öle unter schwacher Paraffinabscheidung schon in 1 bis 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols.

Indisches Calmusöl. Aus den getrockneten, abgeputzten Rhizomen von *Acorus Calamus* L., die aus Coimbatore stammten, erhielten B. S. Rao, J. J. Sudborough und H. E. Watson[6]) durch Wasserdampfdestillation 1,5 % ätherisches Öl mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 1,0694, $n_{D25°}$ 1,5030, $\alpha_{D25°}$ + 6,2°, S. Z. 1,4, V. Z. 5,1, V. Z. nach Actlg. 16,6, löslich bei 8° in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 10.

[2]) R. Beckstroem, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **12** (1902), 266.

[3]) Vereinzelt sind linksdrehende japanische Öle beobachtet worden: α_D — 5° 36' bis — 11° 25'. Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 10.

[4]) Jaarb. dep. landb. in Ned.-Indië, Batavia **1907**, 67.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 21.

[6]) Journ. of the Indian Institute of Sc. **8** A. (1925), 149.

G. A. Russel[1]) hat die Öle studiert, die in den verschiedenen Teilen der Calmuspflanze enthalten sind. Er verwendete sowohl Pflanzen, die in Madison (Wis.) kultiviert waren, als auch Handelsware. Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Öle gibt folgende Tabelle Auskunft:

Öl aus	Herkunft	$d_{20°}$	[illegible]	$n_{D20°}$	S. Z.	E. Z.	E. Z. nach Actg.
oberirdischen Teilen	Madison	0,9509		1,5035	—	12,6	53,05
Wurzelstöcken . . .	Madison	0,9547		1,4990	—	15,5	38,40
Wurzeln	Madison	0,9491	+ 18,7°	1,5065	—	23,7	42,10
Wurzelstöcken . . .	Bell	0,9938		1,5140	8,15	55,3	—
Wurzelstöcken .		} 0,9945		1,5080	8,15	42,5	—

Für die in Madison gewachsenen Calmuspflanzen betrug die Ausbeute aus den grünen, oberirdischen Teilen 0,123 %, aus den getrockneten Wurzelstöcken 0,638 % und aus den getrockneten Wurzeln 2,50 %. Die lufttrocknen Wurzelstöcke aus Bell lieferten 0,95 %, die des Handels 1,493 % Öl. Das Öl der grünen, oberirdischen Teile war strohgelb gefärbt und besaß einen angenehmen, aromatischen, campherartigen Geruch und einen scharfen, gewürzigen, etwas bitteren Geschmack. Das in den in Madison und Bell gewachsenen Rhizomen enthaltene Öl war von rötlichbrauner Farbe, das Wurzelöl goldgelb, roch angenehm campherartig und besaß einen prickelnden, bitteren, scharfen Geschmack. Das Öl der oberirdischen Teile löste sich mit Trübung in 5 und mehr Volumen 90 %igen Alkohols und in 18 Volumen 70 %igen Alkohols u. m. In Madison gewachsene Rhizome lieferten ein Öl, das in jedem Verhältnis in 70- und in 90 %igem Alkohol löslich war. Das aus den Wurzeln destillierte Öl löste sich sowohl in 6 Volumen 90 %igen, als auch in 40 Volumen 70 %igen Alkohols. Die verschiedene Löslichkeit deutet darauf hin, daß im Wurzelöl mehr Terpene oder Sesquiterpene anwesend sind als in dem aus den oberirdischen Teilen und aus den Wurzelstöcken.

In dem Öl aus den oberirdischen Teilen waren veresterte Buttersäure und Önanthylsäure (Heptylsäure) vorhanden; sie wurden durch die Analyse ihrer Silbersalze gekennzeichnet.

Zusammensetzung. Das Calmusöl ist in früherer Zeit verschiedentlich, jedoch ohne nennenswerten Erfolg, untersucht worden[2]). Von A. Kurbatow[3]) wurde die Anwesenheit von 5 % eines bei 158 bis 159° siedenden Terpens, das mit trockenem Chlorwasserstoffgas eine bei 63° schmelzende Verbindung gab, festgestellt.

---

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. **37** (1915), 2387.

[2]) T. Martius, Liebigs Annalen **4** (1832), 264 u. 266. — Schnedermann, ebenda **41** (1842), 374. — I. H. Gladstone, Journ. chem. Soc. **17** (1864), 1 ff.; Jahrb. f. Chem. **1863**, 546, 547.

[3]) Berl. Berichte **6** (1873), 1210. — Liebigs Annalen **173** (1874), 4. Die älteren Angaben sind mit Vorsicht aufzunehmen; sie beziehen sich teilweise, wie z. B. bei der Gladstoneschen *(loc. cit.)* Untersuchung, auf offenbar verfälschte Öle.

Die höher siedenden Anteile eines japanischen Öls sind von H. Thoms und R. Beckstroem[1]) untersucht worden. Als Material diente ihnen dazu eine in der Hauptmenge zwischen 272 und 340° siedende Fraktion von $d_{20°}$ 1,0254 und α_D — 0,34°. Durch Behandeln mit 2 %iger Sodalösung wurden daraus n-Heptylsäure (Amid, Smp. 96°), Palmitinsäure (Smp. 32°) und eine ungesättigte Säure, durch Ausschütteln mit 2 %iger Kalilauge Eugenol (Benzoyleugenol, Smp. 70,5 bis 71°) isoliert. Mit Bisulfitlösung wurden dann lange, bei 114° schmelzende Nadeln von Asarylaldehyd (Oxim, Smp. 137°) oder 2,4,5-Trimethoxybenzaldehyd erhalten.

Nachdem so freie Säuren, Phenole und Aldehyde entfernt waren, wurde das Öl verseift. In der Verseifungslauge fanden sich Palmitinsäure und Essigsäure. Als darauf das Öl fraktioniert wurde, schied sich ein Körper $C_{15}H_{26}O_2$ in bei 128° schmelzenden Kristallen ab. Er ist identisch mit dem schon vorher von Schimmel & Co.[2]) sowie von H. von Soden und W. Rojahn[3]) im Calmusöl aufgefundenen und als Calmuscampher bezeichneten festen Körper. Thoms und Beckstroem nannten ihn Calameon.

Calameon bildet glänzende Kristalle, die der bisphenoidischen (rhombisch-hemiedrischen) Klasse des rhombischen Systems angehören; $[\alpha]_{D20°}$ — 8,94° in 5,04 %iger alkoholischer Lösung. Über seine Verbindungen s. Bd. I, S. 660.

Beim Erhitzen des Calameons mit 50 %iger Schwefelsäure entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$, Calamen. Dieses liefert beim Behandeln mit Brom eine Verbindung $C_{15}H_{21}Br$, mit Salzsäure ein kristallisiertes, bei 108° schmelzendes Chlorhydrat, bei der Oxydation mit Permanganat neben Essigsäure und Oxalsäure eine Säure vom Smp. 196°.

Da das Calameon weder ein Alkohol, Aldehyd, Keton, noch eine Säure oder ein Phenolester ist, so muß der Sauerstoff mit je einer Affinität an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sein und innerhalb eines cyclischen Ringes stehen. Es ist also dem Cineol analog konstituiert.

Aus der Mutterlauge der Kristalle gewannen Thoms und Beckstroem noch in reichlicher Menge einen zweiten, gut

[1]) Berl. Berichte **34** (1901), 1021. — **35** (1902), 3187. — Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **12** (1902), 257.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1899**, 8.

[3]) Pharm. Ztg. **46** (1901), 243.

kristallisierenden Bestandteil, der bei 61° schmolz und sich als Asaron erwies.

Außer den aufgeführten Bestandteilen enthält das japanische Calmusöl nach Thoms und Beckstroem noch zwei Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{15}H_{22}$. Der aus den mittleren Fraktionen erhaltene siedet bei 146° (19 mm), hat das spez. Gewicht $d_{18°}$ 0,9330 und ist rechtsdrehend, $[\alpha]_{D18°} + 34,83°$. Der Kohlenwasserstoff aus den höheren Fraktionen (Sdp. 151° bei 22 mm; $d_{12°}$ 0,9336) ist linksdrehend, $[\alpha]_{D22°} - 13,38°$. Feste Derivate der Kohlenwasserstoffe sind nicht erhalten worden, sondern nur ein flüssiges Chlorwasserstoff-Additionsprodukt.

Y. Asahina[1]), der ebenfalls das japanische Öl untersuchte, fand es frei von Terpenen der Formel $C_{10}H_{16}$; in den höher siedenden Fraktionen stellte er Methyleugenol fest, dessen Gegenwart durch Oxydation zu Veratrumsäure dargetan wurde.

Um die hochsiedenden Bestandteile des japanischen Calmusöls von Methyleugenol zu befreien, haben Y. Asahina und E. Imai[2]) diese Anteile mit Grignardschem Reagens behandelt. Nach Entfernung der Phenole mit Alkali und Abdestillieren des Äthers wurde das Öl über Natrium im Vakuum fraktioniert, wobei ein Anteil von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$ und dem Sdp. 138 bis 140° (31 mm) überging; $d_{20°}$ 0,9379; $\alpha_D - 2,06°$; $n_{D20°}$ 1,51009; Mol.-Refr. 65,06, berechnet für $C_{15}H_{24}$ 64,65. Es schien ein tricyclisches Sesquiterpen vorzuliegen. Da die Drehung niedrig war, hielten es die Autoren für nicht unmöglich, daß das Öl bei der Behandlung mit dem Grignardschen Reagens teilweise invertiert wurde.

Bei der Oxydation eines Ölanteils vom Sdp. 160 bis 170° (Methoxylgehalt 11,2 %) mit Kaliumpermanganat wurde Asarylaldehyd (Smp. 114°) erhalten, was auf die Anwesenheit von Asaron schließen ließ, das schon früher von Thoms und Beckstroem nachgewiesen worden war.

Ein von russischen Calmuswurzeln aus den Ostseeprovinzen stammendes Öl haben F. W. Semmler und K. E. Spornitz[3]) untersucht. Die niedrig siedenden Anteile enthielten d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 108°), auf dessen Vorkommen schon eine frühere Beobachtung von A. Kurbatow[4]) hindeutete. Daneben wurde Camphen durch die Überführung in Isoborneol (Smp. 212°) festgestellt. In einer andern Fraktion war Campher (Oxim,

[1]) *Loc. cit.*

[2]) Yakugakuzasshi vom Nov. 1914, S. 1; Journ. de Pharm. et Chim. VII. **11** (1915), 299.

[3]) Berl. Berichte **46** (1913), 3700.

[4]) Berl. Berichte **6** (1873), 1210. — Liebigs Annalen **173** (1874), 4.

Smp. 115°) enthalten. Aus einem Anteil vom Sdp. 130 bis 135° (12 mm) ließ sich nach dem Kochen über Natrium ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, das Calamen, gewinnen, das die folgenden Eigenschaften hat: Sdp. 123 bis 126° (10,5 mm), $d_{19°}^{20°}$ 0,9224, $\alpha_D + 5°$, n_D 1,50572.

Durch Behandlung mit Wasserstoff bei Anwesenheit von Platinmohr wurden zwei Doppelbindungen gesättigt unter Bildung von Tetrahydrocalamen, $C_{15}H_{28}$, vom Sdp. 123 bis 125° (10 mm): $d_{19°}^{20°}$ 0,8951, $\alpha_D \pm 0$, n_D 1,48480. Nach Ansicht der Autoren ist hierdurch bewiesen, daß das Sesquiterpen bicyclisch ist, und auf Grund seiner Dichte rechnen sie es zu der Klasse der Sesquiterpene, die Naphthalin-Abkömmlinge[1]) sind. Mit Natrium und Alkohol ließ es sich nicht hydrieren, so daß die Doppelbindungen nicht konjugiert liegen. Ein festes Hydrochlorid wurde nicht erhalten, auch die Hydratisierung nach Bertram und Walbaum hatte keinen Erfolg; ebensowenig war es möglich, aus dem Ozonid charakteristische Zersetzungsprodukte zu erhalten.

Ferner isolierten die Autoren eine Fraktion (Sdp. 150 bis 160° bei 13 mm; $d_{28°}$ 0,9611; n_D 1,5098), deren Analyse auf die Anwesenheit einer Verbindung $C_{15}H_{24}O$ schließen ließ. Es scheint, daß hier ein tertiärer Alkohol vorliegt, der leicht Wasser abspaltet. Beim Kochen mit Acetanhydrid, beim Behandeln mit Phthalsäureanhydrid oder mit Zinkstaub im Bombenrohr trat stets Wasserabspaltung ein. Durch kurzes Kochen mit konzentrierter Ameisensäure liefert der Körper $C_{15}H_{24}O$ den Kohlenwasserstoff Calamenen, $C_{15}H_{22}$, vom Sdp. 136 bis 143° (15 mm): $d_{19°}^{20°}$ 0,9324, $\alpha_D + 6°$, n_D 1,52317. Beim völligen Hydrieren mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz entstand das inaktive Hexahydrocalamenen $C_{15}H_{28}$ vom Sdp. 122 bis 124° (9 mm).

Auf Grund dieser Beobachtung halten es Semmler und Spornitz für wenig wahrscheinlich, daß der von Thoms und Beckstroem beschriebene Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ ein natürlicher Bestandteil des Calmusöls ist, vielmehr vermuten sie, daß er durch Wasserabspaltung aus dem Körper $C_{15}H_{24}O$ entstanden ist. Dagegen glauben sie, daß der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ ein natürlicher Bestandteil des Calmusöls und nicht ein Reduktionsprodukt des Calamenens ist.

Bei der Untersuchung einer kleineren Ölprobe erhielten die Autoren eine Alkoholfraktion vom Sdp. 150 bis 160° (13 mm),

[1]) Bestätigt wurde dieser Befund durch Überführung des Calamens in den Naphthalinkohlenwasserstoff Cadalin durch Ruzicka. Siehe Bd. I, S. 390.

$d_{20°}$ 0,9688, α_D + 8°, n_D 1,51263, die einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{24}O$ enthielt, dessen Essigester bei 155 bis 163° (12 mm) siedete.

Wie ersichtlich, haben Semmler und Spornitz eine Umänderung der Benennung vorgenommen, indem sie den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$, das Calamen, in Calamenen umgetauft und das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ Calamen genannt haben. Den Körper $C_{15}H_{24}O$ nennen sie Calamenenol und halten den Namen Calamenol für den noch aufzusuchenden Alkohol $C_{15}H_{26}O$ offen.

Die von ihren Befunden zum Teil abweichenden Ergebnisse der Semmler-Spornitzschen Arbeit erklären H. Thoms und R. Beckstroem[1]) durch die verschiedene Herkunft der Öle, denn sie untersuchten eine terpenfreie Fraktion des japanischen Calmusöls, während Semmler und Spornitz, wie oben erwähnt, ein russisches Öl in Händen hatten.

Die Möglichkeit, daß der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ aus dem Körper $C_{15}H_{24}O$ durch Wasserabspaltung infolge der Arbeitsweise (Behandlung der betreffenden Fraktion mit konzentrierter wäßriger Arsensäurelösung zur Entfernung des Asarons) entsteht, halten Thoms und Beckstroem für nicht ausgeschlossen. Sie vermissen jedoch in der Semmlerschen Arbeit gerade den Beweis, daß die Arsensäure unter den von ihnen angegebenen Bedingungen aus dem Körper $C_{15}H_{24}O$ Wasser abspaltet.

Kurbatow[2]) wies auf das Vorkommen eines tiefblauen Öls (Azulen?) in den höchstsiedenden Anteilen hin.

Verfälschung. Es sind verschiedentlich verfälschte Calmusöle angetroffen worden, in denen betrügerische Zusätze von Campherölfraktionen[3])[4]), Glycerinacetat[4])[5]) und Terpineol[4]) nachgewiesen worden sind.

212. Calmuskrautöl.

Die frischen, grünen Teile der Calmuspflanze, *Acorus Calamus* L., geben bei der Destillation mit Wasserdampf ein Öl, das dem aus der Wurzel gewonnenen sehr ähnlich ist. d_{15} 0,964; α_D + 20° 44′[6]). Siehe auch das von Russel aus den oberirdischen Teilen der Calmuspflanze gewonnene Öl auf S. 398.

---

[1]) Berl. Berichte **46** (1913), 3946.

[2]) *Loc. cit.*

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1916**, 8.

[4]) Ebenda **1917**, 12.

[5]) Ebenda April **1914**, 32.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, Tabelle im Anhang S. 8.

213. Öl von Acorus gramineus.

Das Rhizom von *Acorus gramineus* Soland., eine in China als „*Shi-Chang-pu*", in Japan als „*Seki-Shô*" bekannte Droge, gab nach Y. Kimura[1]) bei der Wasserdampfdestillation 0,5 bis 0,9 % ätherisches Öl von folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 1,058, $[\alpha]_{D18°}$ — 0,51°, $n_{D17°}$ 1,5522, S. Z. 1,3, V. Z. 5,79, V. Z. nach Actlg. 9,84, Methoxylgehalt 41,2 bis 41,5 %. Mit Soda und hierauf mit Lauge wurden dem Öl etwa 0,2 % Palmitinsäure und sehr wenig einer unangenehm riechenden, phenolartigen Substanz entzogen. Bei 140 bis 150° (6 mm) ging in einer Menge von 86 % des Öls eine Fraktion über, deren Konstanten ($d_{16,5}$ 1,55678, Methoxylgehalt 44,6 %) und deren Analyse auf Asaron $C_{12}H_{16}O_3$ hinwiesen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielt man Asarylaldehyd (Smp. 114°; Oxim, Smp. 138°). Außerdem waren in dem Öl Sesquiterpene enthalten.

214. Öl von Pinellia tuberifera.

Nach S. Nakayama[2]) enthalten die Wurzelknöllchen der Aracee *Pinellia tuberifera* Ten., die unter den Namen *Han-ge* und *Pwan-hia* in Japan und China als Brechstillungsmittel bekannt sind, 0,003 bis 0,013 % ätherisches Öl.

Familie: LILIACEAE.

215. Sabadillsamenöl.

Das ätherische Sabadillsamenöl[3]) gewinnt man durch Destillation der zerkleinerten Samen von *Sabadilla officinalis* Br. (*Schoenocaulon officinale* A. Gray) oder des durch Benzinextraktion erhaltenen Fettes, wie es bei der Darstellung des Veratrins abfällt. Die Ausbeute beträgt aus frischem Samen etwa 0,32 %, aus alten, abgelagerten dagegen viel weniger. Das spez. Gewicht des Öls liegt zwischen 0,902 und 0,928. Bei der Destillation geht die Hauptmenge von 190 bis 250° über, wobei starke Zersetzung der anwesenden Ester stattfindet.

[1]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1926**, Nr. 531, S. 37; Chem. Zentralbl. **1926**, II. 1289.

[2]) Journ. pharm. Soc. Japan **1924**, Nr. 509, S. 5; Chem. Zentralbl. **1925**, I. 1751.

[3]) E. Opitz, Arch. der Pharm. **229** (1891), 265.

Nach dem Verseifen siedet der Hauptanteil zwischen 220 und 250°; $[\alpha]_j - 9° 10'$. Aus den Verseifungslaugen wurden Oxymyristinsäure, $C_{14}H_{28}O_3$ vom Smp. 51°, und die bei 179 bis 180° schmelzende Veratrumsäure, $C_9H_{10}O_4$ erhalten. Diese Säuren sind im ursprünglichen Öle wahrscheinlich als Methyl- und Äthylester vorhanden. Daneben sind auch niedere aliphatische Aldehyde aufgefunden worden.

216. Aloeöl.

Die Aloe verdankt ihren schwachen, aber charakteristischen Geruch einer minimalen Menge von ätherischem Öl.

T. u. H. Smith & Co. in London erhielten bei der Destillation von 500 Pfd. Barbados-Aloe (von *Aloe vulgaris* Lam.; *A. barbadensis* Mill.; *A. vera* L.) 2 Fluid-Drachmen Aloeöl. Es ist eine hellgelbe bewegliche Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,863, die von 266 bis 271° siedet[1]).

217. Xanthorrhoeaharzöle.

1. ÖL VON XANTHORRHOEA HASTILE. Bei der Destillation des australischen gelben Xanthorrhoeaharzes (Acaroidharz: „Yellow grass tree gum") von *Xanthorrhoea hastile* R. Br. erhielten Schimmel & Co.[2]) 0,37 % eines gelben Öls von storaxähnlichem Geruch. $d_{15°}$ 0,937; $\alpha_D - 3° 14'$; S. Z. 4,9; E. Z. 69,4. Die freie Säure wurde durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge isoliert und durch ihren Smp. 133° als Zimtsäure erkannt. Aus der Verseifungslauge wurde ebenfalls Zimtsäure abgeschieden, und zwar in nicht unbedeutender Menge, denn 200 g Öl lieferten etwa 40 g aus Wasser umkristallisierte Zimtsäure. Das verseifte Öl siedete zwischen 145 und 240°. Aus den zuerst übergehenden Anteilen des Destillats ließ sich eine Fraktion vom Sdp. 145 bis 150° und den Eigenschaften des Styrols gewinnen. (Styroldibromid, Smp. 74 bis 75°.)

Bei der Destillation der alkalischen Lösung desselben Harzes erhielt H. H. Finlayson[3]) 1,56 % eines hellgelben, angenehm

[1]) Pharmaceutical Journ. III. 10 (1880), 613.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1897, 66.
[3]) Journ. chem. Soc. 1926, 2763.

riechenden ätherischen Öls folgender Zusammensetzung: 8 % niedrig siedende, angenehm riechende Alkohole, darunter wahrscheinlich vor allem Citronellol (Silbersalz der Phthalestersäure), 53 % Zimtalkohol (Dibromid, Smp. 72 bis 73°), 5 % Phenole und ferner harzartige Stoffe.

2. ÖL VON XANTHORRHOEA AUSTRALE. Aus dem roten Acaroidharz, das von *Xanthorrhoea australe* R. Br. und einigen andern *Xanthorrhoea*-Arten abgeleitet wird, wurden 0,33 % eines rotbraunen, wohlriechenden, im Geruch an Tolu- und Perubalsam erinnernden Öls[1]) gewonnen. $d_{20°}$ 0,9600; α_D inaktiv; S. Z. 47,6; E. Z. 37,5. Es enthält Zimtsäure, frei und als Ester, sowie Styrol.

3. ÖL VON XANTHORRHOEA TATEANUM. Das gelbe, von der Känguruinsel (Südaustralien) stammende Harz von *Xanthorrhoea Tateanum* lieferte bei der Destillation[2]) seiner stark alkalischen Lösung etwa 5 % eines fest werdenden ätherischen Öls, das Paeonol, $C_6H_3OCH_3 \cdot OH \cdot CO \cdot CH_3$, und Oxypaeonol, $C_9H_{10}O_4$ (Smp. 79°; Sdp. 185° [20 mm]) enthielt.

Das Oxypäonol ist ein farbloser, in Alkalien leicht löslicher Körper, der wie Päonol mit Eisenchlorid eine Rotweinfarbe gibt. Mit kalter konzentrierter Salpetersäure entsteht eine stark blaue Färbung, die besonders beim Erwärmen in Blutrot übergeht, und die auch beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure bestehen bleibt. Wird die rote Lösung verdünnt und mit Natronlauge alkalisch gemacht, so entsteht eine nicht ganz beständige dunkelgrüne Farbe. Es konnte das Oxim (Smp. 107°) und der Dimethyläther (Smp. 102 bis 103°) dargestellt und der Nachweis erbracht werden, daß im Oxypaeonol ein Monomethyläther des 2,4,6-Trioxyacetophenons vorliegt. Die Stellung der Methoxy-Gruppe (wahrscheinlich die para-Stellung, Päonol gibt ganz ähnliche Reaktionen) konnte noch nicht sicher bestimmt werden.

4. ÖL VON XANTHORRHOEA PREISSII. Das rote Harz von *Xanthorrhoea Preissii* Endl. (aus Westaustralien) wurde in Alkali gelöst und der Dampfdestillation unterworfen[2]). Es ging etwas mehr als 1 % eines gelben, stark riechenden Öls über, das bei 20 mm in fünf Fraktionen (110 bis 155°, 155 bis 165°, 165 bis 185°, 185 bis 200°, 200 bis 210°) getrennt wurde. Fraktion 3 enthielt in der Hauptsache Paeonol. Fraktion 4 erwies sich als Oxypaeonol. Fraktion 5 war fest und wurde aus Alkohol um-

[1]) H. Haensel, Chem. Zentralbl. **1908**, I. 1837.

[2]) R. H. Rennie, W. T. Cooke u. H. H. Finlayson, Journ. chem. Soc. **117** (1920), 338.

kristallisiert (Smp. 69,5°). Es ist wahrscheinlich, daß hier ein Methoxy-diphenyläther vorlag, ein exakter Beweis dafür konnte aber nicht erbracht werden. Aus Fraktion 1 wurde durch Destillation bei 118 bis 120° (20 mm) ein farbloses Öl erhalten, dessen Identität mit l-Citronellol nachgewiesen wurde (Silbersalz der Citronellylphthalestersäure; Smp. 125°). Die höheren Fraktionen des rohen Öls hatten einen minzenartigen Geruch, und es ist anzunehmen, daß Isopulegol vorhanden war, das sich wahrscheinlich während der häufigen Destillation des rohen Ols aus Citronellal gebildet hatte.

5. ÖL VON XANTHORRHOEA ARBOREUM. Das dunkelbraunrote und ziemlich durchsichtige, aus Neusüdwales stammende Harz von *Xanthorrhoea arboreum* lieferte bei der Destillation seiner alkalischen Lösung etwa 1 % eines dunkelbraunen, angenehm gewürzig riechenden ätherischen Öls[1]), das ungefähr folgendermaßen zusammengesetzt war: 50 % Paeonol (Smp. 49°), 6,5 % Oxypaeonol (Smp. 80°), 17 % nicht phenolische, zwischen 115 und 190° (18 mm) siedende Stoffe, die die riechenden Bestandteile des Harzes enthielten, und 26,5 % dunkelfarbige, harzartige, zum Teil in Alkali lösliche Stoffe, die anscheinend bei der Destillation durch Oxydation und Polymerisation entstanden waren. Im Geruch stimmte die phenolfreie Fraktion des Öls mit der entsprechenden Fraktion des Harzöls von *Xanthorrhoea Tateanum* überein.

6. ÖL VON XANTHORRHOEA REFLEXUM. Das sehr homogene, dunkelfarbige Harz von *Xanthorrhoea reflexum* Herbert, einer mit *Xanthorrhoea Preissii* nahe verwandten Art, lieferte, als man die alkalische Lösung mit Wasserdampf destillierte, 6,86 % eines dunkelbraunen, angenehm riechenden ätherischen Öls[1]), das etwa folgendermaßen zusammengesetzt war: 62,8 % Paeonol, 2,9 % Oxypaeonol, 1,5 % niedriger siedende Phenole (unter 150° [18 mm]), 3,2 % Benzaldehyd (Phenylhydrazon, Smp. 155°), 3 % eines aromatischen, eine p-Methoxyphenylgruppe enthaltenden Ketons (Phenylhydrazon, Smp. 114°; Oxydation zu Anissäure, Mischschmelzpunkt 183°), 17,5 % einer bereits im Harzöle von *Xanthorrhoea Preissii* gefundenen Verbindung $C_{18}H_{12}O_2$ oder

[1]) H. H. Finlayson, Journ. chem. Soc. 1926, 2763.

wahrscheinlicher $C_{14}H_{14}O_2$ (Smp. 68 bis 69°) und 9,1 % harzartige Stoffe.

7. ÖL EINER UNBEKANNTEN XANTHORRHOEA-ART. Durch Dampfdestillation einer stark alkalischen Lösung eines roten Acaroidharzes unbekannter botanischer Abstammung von der Känguru-Insel in Südaustralien wurden 0,35 bis 0,36 % eines fest werdenden ätherischen Öls [1]) erhalten, das sich aus Alkohol umkristallisieren ließ (fast farblose, süßlich riechende Nadeln vom Smp. 49°) und sich als identisch mit Paeonol erwies. Außerdem enthielt da Destillat eine geringe Menge einer nach Vanillin riechenden Flüssigkeit und Spuren eines höher schmelzenden Körpers.

218. Knoblauchöl.

Herkunft und Eigenschaften. Durch Destillation der ganzen Knoblauchpflanze, *Allium sativum* L., erhält man 0,05 bis 0,09 % Öl [2]) von gelber Farbe und intensivem, höchst unangenehmem Knoblauchgeruch. $d_{15°}$ 1,046 bis 1,057; α_D inaktiv.

Das Öl verdankt nach C. Rindquist [3]) seine Entstehung einem im Knoblauch vorhandenem Glucosid, dem Allisin, dessen Spaltung durch das Enzym Alliin bewirkt wird, wobei neben Knoblauchöl Fructose auftritt.

Auf Grund einer im Jahre 1844 ausgeführten chemischen Untersuchung glaubte T. Wertheim [4]) annehmen zu müssen, daß das Knoblauchöl im wesentlichen aus Allylsulfid $(C_3H_5)_2S$ bestehe, eine Ansicht, die sich fast 50 Jahre lang behauptet hat, und die, ohne ein einziges Mal nachgeprüft zu werden, in alle Lehrbücher übergegangen ist.

Als Semmler [5]) im Jahre 1892 die Untersuchung wiederholte, stellte es sich heraus, daß Knoblauchöl keine Spur von Allylsulfid [6]) enthält. Die Analyse des Öls ergab neben Kohlenstoff und

[1]) R. H. Rennie, W. T. Cooke u. H. H. Finlayson, Journ. chem. Soc. **117** (1920), 338.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1889**, 52; Oktober **1890**, 25.

[3]) Festschrift zu Ehren E. E. Sundviks; Apotheker-Ztg. **25** (1910), 105.

[4]) Liebigs Annalen **51** (1844), 289.

[5]) Arch. der Pharm. **230** (1892), 434.

[6]) Hiermit werden natürlich auch die Angaben über die anderen Öle hinfällig, die angeblich Knoblauchöl oder Allylsulfid enthalten sollen, wie die Öle von *Thlaspi arvense* L. und *Alliaria officinalis* L.

Wasserstoff die Anwesenheit von Schwefel[1]), während Sauerstoff und Stickstoff fehlten.

Bei der Destillation im Vakuum ging es unter 16 mm Druck von 65 bis 125° über. Semmler isolierte folgende Verbindungen:

1. Ein Disulfid $C_6H_{12}S_2$ (etwa 6 %) vom Sdp. 66 bis 69° bei 16 mm, das seiner Zusammensetzung nach wahrscheinlich $C_3H_5S \cdot SC_3H_7$, also Allyl-propyldisulfid ist.

2. Ein Disulfid $C_6H_{10}S_2$ (60 %) bildet den Hauptbestandteil und ist der Träger des reinen Knoblauchgeruchs. Sdp. 79 bis 81° (16 mm); $d_{14,8^\circ}$ 1,0237. Seine Konstitution ist wahrscheinlich: $C_3H_5S \cdot SC_3H_5$.

3. Ein Körper $C_6H_{10}S_3$ (20 %). Sdp. 112 bis 122° (16 mm); d_{15° 1,0845; Konstitutionsformel: $C_3H_5S \cdot S \cdot SC_3H_5$.

Das im Destillationsrückstande verbleibende Öl weist einen noch höheren Schwefelgehalt auf und hat möglicherweise die Zusammensetzung $C_6H_{10}S_4$.

Da Allylsulfid unter 15,5 mm Druck bei 36 bis 38° siedet, die ersten Anteile des Knoblauchöls aber erst bei 60 bis 65° übergehen, so ist die Anwesenheit von Allylsulfid in dem Öle völlig ausgeschlossen. Ebensowenig war ein Sesquiterpen in dem von Semmler untersuchten Öle enthalten[2]).

Den Schwefelgehalt des Knoblauchöls kann man nach Manindranath Banerjee[3]) leicht nachweisen, indem man mit Blei verunreinigtes Quecksilber im Mörser mit Knoblauchsaft anreibt. Dabei bildet sich Bleisulfid neben sehr wenig Quecksilbersulfid. Es gelingt sogar, auf diese Weise das Quecksilber völlig von Blei zu befreien.

219. Zwiebelöl.

Herkunft und Eigenschaften. Die Küchenzwiebel *Allium cepa* L. verdankt ihren scharfen, anhaftenden Geruch einem

---

[1]) Eine interessante Zusammenstellung über das Vorkommen schwefelhaltiger Öle im Pflanzenreich ist von C. Hartwich (Apotheker Ztg. 17 [1902], 339) gemacht worden. Darin sind nicht nur solche Öle aufgenommen, in denen Schwefel wirklich nachgewiesen ist, sondern auch solche, deren knoblauchartiger Geruch auf die Gegenwart von Schwefel schließen läßt.

[2]) Die Angabe im Jahresber. d. Chem. 1876, 398, daß Beckett und Wright (Journ. chem. Soc. **1** [1876], 1) im Knoblauchöl ein Sesquiterpen gefunden hätten, beruht nach Parry (The chemistry of essential oils. London, 2. Ed. 1903, p. 191) auf einem Übersetzungsfehler, indem *Oil of cloves* als Knoblauchöl wiedergegeben worden ist.

[3]) Proceed. chem. Soc. **27** (1911), 234. — Zeitschr. f. anorg. Chem. **83** (1913), 113.

ätherischen Öle, das man bei der Destillation der ganzen Pflanze[1]) in einer Ausbeute von 0,0046 % erhält[2]). Es ist von dunkelbrauner Farbe und ziemlich dünnflüssig. $d_{8,7°}$ 1,0410[3]) oder $d_{19°}$ 1,036[2]); α_D — 5°. Ein von H. Haensel[4]) aus Küchenzwiebeln (0,015 %) gewonnenes Öl war eine braune, auch nach dem Erwärmen trübe Flüssigkeit; $d_{85°}$ 0,9960; α_D — 3° 40′; schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Zusammensetzung. Nach Semmler[3]) ist der Hauptbestandteil des bei 10 mm Druck fast vollständig von 64 bis 125° übergehenden Öls ein Disulfid $C_6H_{12}S_2$ (Sdp. 75 bis 83° bei 10 mm; $d_{12°}$ 1,0234), das durch Reduktion mit Zinkstaub in den Körper $C_6H_{12}S$ (Sdp. 130°) übergeführt wird. Durch nascierenden Wasserstoff entsteht aus $C_6H_{12}S_2$ das Disulfid $C_6H_{14}S_2$ (Sdp. 68 bis 69° bei 10 mm).

Im Zwiebelöl ist auch noch ein höheres Sulfid mit denselben Radikalen enthalten, das durch Zinkstaub zur Verbindung $C_6H_{12}S$ reduziert wird. Schließlich findet sich in dem Öl noch ein weiterer schwefelhaltiger Körper, der möglicherweise mit einer der höher siedenden Verbindungen des Asafoetidaöls identisch ist.

Allylsulfid oder Terpene sind im Zwiebelöl ebensowenig wie im Knoblauchöl vorhanden.

220. Bärlauchöl.

Sämtliche Teile des Bärlauchs, *Allium ursinum* L., Blätter, Blüten und Zwiebeln riechen äußerst penetrant knoblauchartig.

Bei der Destillation der ganzen Pflanze erhält man 0,007 % eines stark lichtbrechenden Öls von dunkelbrauner Farbe und einem zwar knoblauchähnlichen, aber doch deutlich davon verschiedenen Geruch. Der Geschmack ist brennend scharf; $d_{18°}$ 1,015. Das Öl siedet fast ganz zwischen 95 und 106°.

Es besteht nach Semmler[5]) hauptsächlich aus Vinylsulfid

[1]) W. D. Kooper (Zeitschr. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußm. **19** [1910], 569) fand im frischen Preßsaft der gewöhnlichen Zwiebel Rhodanwasserstoffsäure, sowie Schwefelcyanallyl. Formaldehyd, Acetaldehyd oder Acrolein konnten nicht nachgewiesen werden.

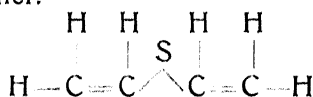
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1889**, 44.

[3]) Semmler, Arch. der Pharm. **230** (1892), 443.

[4]) Apotheker-Ztg. **18** (1903), 268.

[5]) Liebigs Annalen **241** (1887), 90.

$(C_2H_3)_2S$ (Sdp. 101°; d 0,9125). Die Konstitution des Vinylsulfids wird durch die Formel:

$$\begin{array}{ccccccc} & H & H & & H & H & \\ & | & | & S & | & | & \\ H- & C= & C & / \quad \backslash & C & =C & -H \end{array}$$

ausgedrückt.

Daneben finden sich im Bärlauchöl noch Polysulfide des Radikals Vinyl sowie in ganz geringer Menge ein Mercaptan und ein nicht näher untersuchter Aldehyd.

221. Öl von Allium scorodoprasma var. viviparum.

Aus den Zwiebeln der auf Korea kultivierten Liliacee *Allium scorodoprasma* L. var. *viviparum* Regel *(„Ninniku“)* erhielt T. Kaku[1]) durch Wasserdampfdestillation 0,195 % eines braungelben Öls, das sich durch einen durchdringenden und sehr unangenehmen, an Knoblauch erinnernden Geruch auszeichnete und folgende Konstanten hatte: $d_{15°}$ 1,041 bis 1,0884, $\alpha \pm 0$, $n_{D12,2°}$ 1,5795. Das Öl wurde in fünf Fraktionen zerlegt, in denen die Verbindungen $C_6H_{10}S$, $C_6H_{12}S_2$, $C_6H_{10}S_2$ und $C_6H_{10}S_3$ nachgewiesen wurden. Eine bei 77° schmelzende Säure war in der fünften Fraktion zugegen.

222. Hyazinthenöl.

Herkunft und Gewinnung. Ein ätherisches Öl aus Hyazinthen (*Hyacinthus orientalis* L.), deren Kulturen in Holland zwischen dem Haag und Haarlem eine Fläche von mehreren Tausend Hektar bedecken, ist zuerst von Spaltcholz in Haarlem im Jahre 1909 hergestellt worden. Aber erst seit einigen Jahren ist die Gewinnung des Hyazinthen-Riechstoffs im großen aufgenommen worden. Eine dortige Firma hat beispielsweise im Jahre 1926 innerhalb weniger Tage im April etwa 85000 kg Blüten verarbeitet[2]). Die Blüten wurden von Spaltcholz sofort nach dem Abpflücken in Zinkgefäße gebracht, worin man sie während einiger Minuten mit Benzol, das durch Ausfrieren gereinigt war, in Berührung ließ. Nachdem das Benzol abgelassen

[1]) Yakugakuzasshi, Oktober 1926; Chemist and Druggist 105 (1926), 938; Chem. Zentralbl. 1927, I. 465.

[2]) Chem. Industrie 1928, 167.

und die Hyazinthen nochmals mit dem Extraktionsmittel nachgewaschen waren (auf diese Weise wurden 381 kg Blüten mit 200 l Benzol behandelt), wurde die Lösung bei 30° unter vermindertem Druck auf 2 l eingedampft. Sodann wurden die Fette und das Wachs mit verdünntem Alkohol ausgefällt, die Lösung filtriert und weiter im Vakuum eingedampft. Das nunmehr zurückbleibende Öl (60,5 g = 0,016 %) roch im konzentrierten Zustande unangenehm und scharf, erst bei sehr starker Verdünnung hatte es den natürlichen Hyazinthenduft.

Zusammensetzung. C. J. Enklaar[1]), dem für die chemische Untersuchung 10 g des Öls überlassen worden waren, befreite das Rohprodukt von fettem Öl und Harz durch Ausfrieren der Petrolätherlösung bei — 20° und erhielt auf diese Weise aus 7,7 g 3,6 g reines Öl, das bei der Destillation unter 10 mm Druck in drei Fraktionen zerlegt wurde: I. Sdp. bis 90° 0,6 g; II. 92 bis 94° 1,3 g; III. 94 bis 150° 1,7 g.

Fraktion I enthielt einen sehr flüchtigen, unangenehm riechenden Körper, der nicht näher untersucht wurde. In Fraktion II fand Enklaar eine bisher unbekannte Verbindung, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt war und folgende Konstanten zeigte: Sdp. 205 bis 206° (760 mm), 92 bis 94° (10 mm), $d_{15°}$ 0,907, α_D + 1° 52′, $n_{D16°}$ 1,4914. Fraktion III enthielt Benzylbenzoat und vielleicht auch freien Benzylalkohol sowie veresterten Zimtalkohol; eigentümlicherweise roch die aus der Alkalilauge freigemachte Benzoesäure deutlich nach Vanillin. Außerdem befand sich in dieser Fraktion ein stickstofffreier, fluorescierender, basischer Körper von narkotischem Geruch, der durch Säuren rot und durch Alkalien gelb gefärbt wurde. In seinen Eigenschaften erinnerte er an Oxoniumverbindungen. Anthranilsäuremethylester oder Methylanthranilsäuremethylester konnten nicht nachgewiesen werden, denn beim Erwärmen mit Trinitrobenzol, das mit diesen Körpern ein schwer lösliches Additionsprodukt liefert, entstand nur eine rötliche Färbung.

Das Hyazinthenwachs kristallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen, die den Blumengeruch hartnäckig festzuhalten vermögen.

[1]) Chem. Weekblad 7 (1910), 1.

223. Spargelwurzelöl.

Aus den trocknen Wurzeln des Spargels, *Asparagus officinalis* L. erhielt H. Haensel[1]) 0,0108 % eines dunkelbraunen, intensiv säuerlich riechenden Öls. $d_{28°}$ 0,8777; S. Z. 33; E. Z. 68. Es enthält Palmitinsäure.

224. Öl von Asparagus Sprengeri.

Der bei uns als Zierpflanze beliebte *Asparagus Sprengeri* Regel besitzt kleine rosagefärbte Blüten, deren betäubend riechendes Öl F. Elze[2]) isoliert hat. Durch Extraktion der Blüten mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln, Entfernen dieser und Löslichmachen des gewonnenen Extrakts mit Alkohol gelingt es, ein Öl von intensivem, an Fettaldehyde erinnerndem Geruch zu gewinnen. Mit essigsaurer Semicarbazidlösung lieferte es einen deutlichen Niederschlag von Semicarbazonkristallen, deren Menge aber so klein war, daß eine nähere Untersuchung unmöglich war. Durch Destillation mit Wasserdampf gelingt es, aus den Blüten ein dem extrahierten ähnliches Öl zu isolieren, jedoch riecht dies nicht so intensiv und fein wie das erstere; es scheint, daß der Wasserdampf eine zersetzende Wirkung ausübt.

225. Maiglöckchenblätteröl.

Die Blätter von *Convallaria majalis* L. geben bei der Destillation mit Wasserdampf 0,058 % grünlichbraunes, angenehm riechendes ätherisches Öl[3]), das bei 40,5° schmilzt. Es beginnt bei 120° zu sieden. Durch Abpressen und Lösen wurden glänzende, weiße Kristalle vom Smp. 61° und der Zusammensetzung $C_{20}H_4O_5$ (?) erhalten.

226. Sarsaparillwurzelöl.

Aus den von verschiedenen *Smilax*-Arten stammenden Sarsaparillwurzeln haben F. B. Power und A. H. Salway[4]) 0,01 % ätherisches Öl gewonnen. Es war eine gelbliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch: Siedend von 70 bis 200° (15 mm), $d_{15°}$ 0,977, nicht völlig löslich in 70 %igem Alkohol. Es enthielt Furfurol und gab mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung, die auf die Anwesenheit eines Phenols hinweist.

---

1) Chem. Zentralbl. **1909**, II. 1557.

2) Chem.-Ztg. **41** (1917), 842.

3) H. Haensel, Chem. Zentralbl. **1901**, II. 419.

4) Journ. chem. Soc. **105** (1914), 205.

Familie: AMARYLLIDACEAE.

227. Tuberosenöl.

Herkunft und Gewinnung. Die in Mittelamerika einheimische Tuberose, *Polianthes tuberosa* L., wird in Südfrankreich in großen Mengen angebaut[1]). Beispielsweise wurden dort 1926 30000 kg, 1927 17000 kg Blüten geerntet[2]). Diese geben bei der Destillation mit Wasserdampf kein ätherisches Öl, sondern nur ein widerlich riechendes Produkt. Um den Riechstoff möglichst vollständig zu gewinnen, muß man das auf Seite 280 des I. Bandes beschriebene Enfleurageverfahren anwenden. Nach A. Hesse[3]) gaben 1000 kg Tuberosenblüten bei der Enfleurage 801 g ätherisches Öl an das Fett ab; aus den von dem Fett abgenommenen Blüten wurden dann durch Extraktion und darauf folgende Destillation mit Dampf noch 78 g Öl erhalten, während die Extraktion (s. Bd. I, S. 267) derselben Blütenmenge nur 56 g (zu Anfang der Ernte sogar nur 36 g) Öl gaben, wozu noch 10 g, durch Destillation der extrahierten Blüten erhalten, hinzukamen. Die Enfleurage ergibt die 13-fache Ausbeute der Extraktion, die Tuberosenblüten entwickeln also bei der Enfleurage noch 12 mal soviel ätherisches Öl, wie ursprünglich in den Blüten enthalten war.

Eigenschaften. Das von Hesse nach dem Extraktionsverfahren mit Petroläther hergestellte Tuberosenblütenöl hatte folgende Eigenschaften: d_{15° 1,007, α_D 3° 45′, S. Z. 22, V. Z. 224; es enthielt 1,13 % Anthranilsäuremethylester. Das von verschiedenen Darstellungen herrührende, aus dem Enfleuragefett gewonnene ätherische Öl verhielt sich folgendermaßen: d_{15° 1,009 bis 1,035, α_D (1 Bestimmung) 2° 30′, S. Z. (1 Bestimmung) 32,7, V. Z. 243 bis 280, Gehalt an Anthranilsäuremethylester 3,2 bis 5,4 %. Das oben erwähnte Öl, das durch Extraktion und Wasserdampfdestillation der bei der Enfleurage zurückbleibenden Abfallblüten gewonnen war, zeigte die Konstanten: d_{15° 1,043, α_D — 3° 21′, V. Z. 225,4; Gehalt an Anthranilsäuremethylester 2 %.

[1]) Vgl. L. Mazuyer, Production et culture de Tubéreuse. Journ. Parfum. et Savonn. 21 (1908), 195.

[2]) Les Parfums de France 5 (1927), 290.

[3]) Berl. Berichte 36 (1903), 1459.

Zusammensetzung. Tuberosenblütenöl ist zuerst von A. Verley[1]) untersucht worden. Er hatte aus ihm etwa 10 % einer von ihm Tuberon genannten Verbindung isoliert, die ein Keton der Formel $C_{13}H_{20}O$ sein sollte. Schimmel & Co.[2]) versuchten ohne Erfolg, aus der entsprechenden Fraktion eines aus Blütenextrakt (Essence concrète) gewonnenen Öls ein Keton abzuscheiden. Bei der Permanganat-Oxydation dieses Öls, in dem wegen seiner blauen Fluorescenz Anthranilsäuremethylester vermutet wurde, blieb ein ziemlich leicht flüchtiges Öl unangegriffen, das beim Verseifen Benzoesäure (Smp. 122°; Analyse des Silbersalzes) gab, und das infolgedessen für Benzoesäuremethylester angesprochen wurde.

Hesse[3]), der mit größeren Ölmengen arbeitete, konnte den Anthranilsäuremethylester bestimmt nachweisen und durch Oxydation des Öls mit Kaliumpermanganatlösung den beständigen Ester der Benzoesäure isolieren.

Das von Kaliumpermanganat nicht angegriffene Estergemisch destillierte von 199 bis 240°; aus ihm ließen sich durch Verseifung Benzoesäure und Benzylalkohol gewinnen. Demnach ist ein Teil der Ester jedenfalls Benzylbenzoat; ob daneben auch ein Teil der Benzoesäure an Methylalkohol gebunden ist, wie Schimmel & Co. vermuteten, bezweifelt Hesse und hält seine Menge für jedenfalls sehr gering.

Es bleibt immerhin auffallend, daß das durch Oxydation isolierte Estergemisch verhältnismäßig leicht flüchtig ist. Hesse gibt den Siedepunkt der ersten Hälfte des Gemisches von unter 199 bis 240° an, während die andere Hälfte über 240° siedet. Der Siedepunkt des Benzylbenzoats liegt aber bei 324°. Hiernach sind doch auch niedriger siedende Ester vorhanden, und die Gegenwart von Benzoesäuremethylester (Sdp. 199 bis 200°) wäre demnach nicht ausgeschlossen.

Ferner konnte Hesse durch Behandlung des Öls mit Phthalsäureanhydrid einen Alkohol isolieren, der nach seinem Siedepunkt, 206 bis 214°, und sonstigem Verhalten jedenfalls zum größten Teil aus Benzylalkohol besteht. Demnach ist dieser Alkohol auch im freien Zustande im Tuberosenblütenöl enthalten.

In dem Pomadenöl ist von Hesse noch das Vorkommen

[1]) Bull. Soc. chim. III. 21 (1899), 307.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 74.

[3]) *Loc. cit.*

von Salicylsäuremethylester festgestellt worden, der im Extraktöl nicht nachweisbar war[1]).

228. Jonquillenöl.

Die Jonquille, *Narcissus jonquilla* L., wird in der Gegend von Grasse und Cannes zur Blütengewinnung feldmäßig angebaut. Durch Wasserdampfdestillation von Jonquilleblütenextrakt — in Grasse mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen — hat H. v. Soden[2]) 0,1577 % (auf frische Blüten bezogen) eines farblosen Öls erhalten, das an der Luft rasch gelbbraun wurde und folgende Konstanten hatte: $d_{15°}$ 1,064, [α] (100 mm) — 2° 45′, S. Z. 0, E. Z. 250. Die alkoholische Lösung fluorescierte stark blauviolett und gab mit ätherischer Schwefelsäure in ätherischer Lösung einen etwas rötlich gefärbten weißen Niederschlag, der, mit Sodalösung zerlegt, Geruch nach Anthranilsäuremethylester und Pyridinbasen entwickelte. Mit Pikrinsäure in Benzollösung konnte aus dem Öl Indolpikrat abgeschieden werden. Durch wiederholte Destillation des Öls im Vakuum (2 bis 3 mm) wurden folgende Fraktionen erhalten: 52 bis 60° 4,2 % (Geruch nach Linalool und Methylbenzoat), 60 bis 80° 1,8 %, 80 bis 105° 16 % (starke Pikratreaktion; Geruch nach Zimtsäuremethylester, Indol und Anthranilsäuremethylester), 105 bis 137° 5,1 % (Reaktion und Geruch wie bei der vorhergehenden Fraktion), 137 bis 142° 54,5 % (Geruch nach Zimtsäureester und Benzylbenzoat), 142 bis 152° 3 % (Geruch nach Benzylbenzoat). Auf Grund dieser Befunde sind nach v. Soden mit ziemlicher Sicherheit neben andern, noch unbekannten, für den Geruch wichtigen Bestandteilen erhebliche Mengen Methyl- und Benzylbenzoat, Indol, Anthranilsäuremethylester, Ester der Zimtsäure, insbesondere Methylester, und wohl auch Linalool in dem Öl enthalten.

F. Elze[3]) hat im Jonquillenextraktöl Jasmon aufgefunden, das durch sein Semicarbazon, Smp. 201 bis 202°, gekennzeichnet wurde.

229. Öl der gelben Narzisse.

Durch Wasserdampfdestillation des Blütenextrakts der gelben Narzisse (*Narcissus odorus* L.?) aus Grasse (mit flüchtigen

---

[1]) Anmerkung während der Korrektur. Weitere Bestandteile sind: Eugenol, Geraniol, Nerol (beide Alkohole frei und als Ester) und Farnesol. F. Elze, Riechstoffindustrie **3** (1928), 154.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **110** (1925), 277.

[3]) Riechstoffindustrie **1926**, 181.

Lösungsmitteln gewonnen) erhielt H. v. Soden[1]) 0,0068 % (auf die frischen Blüten berechnet) eines betäubend, narzissenartig riechenden und Kopfschmerzen verursachenden Öls mit folgenden Eigenschaften: $d_{25°}$ 0,985, α wahrscheinlich einige Grade rechts, S. Z. 7, V. Z. 202, Erstp. 20 bis 22°. Bei Zugabe von alkoholischer Kalilauge trat Geruch nach Essigester auf.

230. Öl von Buphane disticha.

Nach F. Tutin[2]) liefert der alkoholische Auszug der Zwiebel der in Südafrika wachsenden Amaryllidacee *Buphane disticha* Herb. in geringer Ausbeute ein ätherisches Öl, das Furfurol und eine nach Baldrian riechende Säure enthält.

Familie: IRIDACEAE.

231. Safranöl.

Durch Destillation des aus den Narben von *Crocus sativus* L. (Familie der *Iridaceae*) bestehenden Safrans mit Wasser im Kohlensäurestrom erhielt R. Kayser[3]) eine geringe Menge eines kaum gelblich gefärbten dünnflüssigen Öls von intensivem Safrangeruch, das sehr leicht Sauerstoff aus der Luft absorbierte, wobei es sich verdickte und eine bräunliche Farbe annahm. Die Elementaranalyse gab auf die Formel $C_{10}H_{16}$, also auf ein Terpen stimmende Zahlen.

Dasselbe Öl entstand auch durch Erwärmen der wäßrigen Lösung des im Safran enthaltenen Safranbitters oder Picrocrocins. Hierbei wird, wie Kayser annimmt, das Picrocrocin in Crocose und Safranterpen gespalten.

$$\underset{\text{Picrocrocin}}{C_{38}H_{66}O_{17}} \quad \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Crocose}}{3\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Terpen}}{2\,C_{10}H_{16}}.$$

Wie A. Hilger[4]) angibt, geht beim Destillieren des Safrans mit Wasserdampf fast gar kein ätherisches Öl über; erst nach

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **110** (1925), 278.

[2]) Journ. chem. Soc. **99** (1911), 1241.

[3]) Berl. Berichte **17** (1884), 2228.

[4]) Chem.-Ztg. **23** (1899), 854; Chem. Zentralbl. **1900**, II. 576. Ältere Literatur über Crocusöl: Dehne, Crells Chem. Journ. **3** (1780), 11. — Aschoff, Berl. Jahrb. **1818**, 51. — Henry, Journ. de Pharm. **7** (1821), 400. — B. Quadrat, Journ. f. prakt. Chem. **56** (1852), 68. — B. Weiss, ebenda **101** (1867), 65. — W. W. Stoddart, Pharmaceutical Journ. III. **7** (1876), 238.

Zusatz von Schwefelsäure erhält man ein solches. In den niedrigsiedenden Anteilen fanden sich Pinen und Cineol.

Nach F. Decker[1]) steht das Crocetin, $C_{10}H_{14}O_2$, zum ätherischen Öl in Beziehung, dessen Geruch auftritt, wenn man die wäßrige Lösung des Crocetins mit verdünnter Natronlauge versetzt.

232. Iris- oder Veilchenwurzelöl.

Oleum Iridis. Essence d'Iris concrète. Beurre de Violettes. Oil of Orris.

Herkunft und Gewinnung. Drei Arten der den *Iridaceae* angehörenden Gattung *Iris* (Schwertlilie), *Iris germanica* L., *Iris pallida* Lam. und *Iris florentina* L., enthalten in den getrockneten Wurzelstöcken ein wohlriechendes ätherisches Öl.

Der Anbau der Schwertlilie, besonders der ersten beiden genannten Arten[2]), für Handelszwecke, geschieht hauptsächlich in Italien, in der Provinz Florenz. Der Sitz der Kultur befindet sich in den Gemeinden Greve, Dicomano, Pelago, Regello, Bagno a Ripoli, Pontassieve, Galluzzo, S. Casciano in Val di Pesa und Montespertoli; die allerbeste Wurzel wird in den Ortschaften S. Polo und Castellina, zur Gemeinde Greve gehörend, angebaut. Allmählich sind auch in anderen, Florenz benachbarten Provinzen nicht unbeträchtliche Kulturen entstanden, deren Produkt der Florentiner Qualität entspricht. So in Arezzo, Castelfranco di Sopra und Lore Ciuffenna, sämtlich in der Provinz Arezzo, in Grosseto, in der Provinz gleichen Namens, in Faenza, Provinz Ravenna, und in Terni, Provinz Perugia.

Die Iriswurzel wird auf den Hügeln und an Bergabhängen (siehe die bunte Abbildung) — niemals im Tale — zumeist in großen sonnigen Waldblößen oder streifenweise zwischen Weingeländen, selten auf ausgedehnten Feldern, gepflanzt. Sie gedeiht besonders auf steinigem, möglichst trockenem Boden[3]). Gewöhn-

[1]) Arch. der Pharm. **252** (1914), 139.

[2]) Nach H. Blin (Parfum. moderne **3** [1910], 13) wird hauptsächlich die Varietät „Clio" von *Iris pallida* angebaut, besonders in S. Polo durch Adrien Piazzezi. (Les Parfums de France **1924**, 283.)

[3]) Nähere Beschreibung der Kultur siehe U. Somma, Staz. sperim. agrar. ital. **34** (1901), 417. — G. L. Mazuyer, Americ. Perfumer **6** (1911), 31. — Daily Consular and Trade Report v. 1. Juni 1911; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 52. — Perfum. Record **13** (1922), 270; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 80.

lich wird die Wurzel nach 3 Jahren, und zwar in den Monaten Juni bis August geerntet, doch schneidet man sie, wenn der Preis hoch ist, häufig schon nach 2 Jahren aus. Die frisch abgeschnittenen Rhizome werden erst in Wasser gelegt, um das Abhäuten zu erleichtern, und dann auf Terrassen ausgebreitet und getrocknet, was etwa 14 Tage beansprucht. Nach dem Trocknen werden die Wurzelstöcke mit einem krummen Messer entrindet, „mundiert", oder seltener durch Drechseln zu den bekannten, den Kindern während des Zahnens zum Kauen gegebenen „Veilchenwurzeln" verarbeitet; auch werden davon Rosenkränze in großer Menge hergestellt. Das Veilchenwurzelpulver wird zur Herstellung von Sachets verwendet.

Florentiner Wurzel wird sortiert und in 4 Qualitäten gehandelt, nämlich „ausgesucht" (picked), worunter nur die allerbesten ausgesuchten Stücke an den Markt kommen, „gute Sorten" (good sorts) gute Ware, aus der schlechte Stücke entfernt wurden, „Sorten" (sorts) gute Durchschnittsware, und „gewöhnliche" (common or ordinary) der minderwertige Rest[1]).

Man erntet im Durchschnitt von 1 ha 10000 kg frische oder 3300 kg getrocknete Wurzeln[1]).

Auch in Frankreich, und zwar in den Departements Var, Bouches-du-Rhône und Ain[2]) und auf den Dünen von Pen-Bron bei Croisic am Nordufer der Loire-Mündung[3]) wird Iris, allerdings in viel kleinerem Maßstabe als in Italien, kultiviert.

An den frischen Rhizomen ist von dem charakteristischen, angenehmen Geruch der trocknen Wurzel noch nichts zu bemerken; sie haben vielmehr einen widerlichen Krautgeruch und einen scharfen, etwas bitteren Geschmack. Der scharfe Geschmack und die drastische hautreizende Wirkung des frischen Rhizoms gehen beim Trocknen fast ganz verloren. Der liebliche, veilchenartige Geruch entwickelt sich erst beim Trocknen ganz allmählich. Taucht man das frische Rhizom einige Minuten in Wasser von 90°, so behält es seinen Krautgeruch und riecht auch nach dem Trocknen nicht nach Veilchen. Man könnte also (muß aber nicht) an die Beteiligung eines Enzyms bei der Abspaltung des Riechstoffes denken.

Werden nach Flückiger dünne Scheiben der Wurzel rasch bei ungefähr 40° getrocknet, so entwickelt sich der Geruch nicht, wohl aber, wenn man

---

[1]) U. S. Dept. Commerce, Special Circular Nr. 75; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 87.

[2]) Parfum. moderne **13** (1920), 54; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 76. — Vgl. auch Parfum. moderne **16** (1923), 142.

[3]) Perfum. Record **16** (1925), 380; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 126.

Iris-Anpflanzungen in Nord-Italien.

(Nach einem Aquarell aus der Riechstoffabteilung des Deutschen Museums in München. Stiftung der Firma Schimmel & Co.)

sie in warmem Wasser liegen läßt; mäßiger Zusatz von Salzsäure befördert dieses [1]).

Destilliert wird fast ausschließlich die Florentiner Ware. Geringer an Qualität und wohl selten nur auf Öl verarbeitet wird die Veroneser, von *Iris germanica* stammende Wurzel. Noch schlechter ist die marokkanische oder Mogador-Iriswurzel, die ebenfalls *Iris germanica* zur Stammpflanze hat; sie ist dunkler an Farbe und von schwachem Geruch. Um ihr ein helleres Ansehen zu geben, wird die Wurzel manchmal mit schwefliger Säure gebleicht, wodurch sie natürlich zur Fabrikation von ätherischem Öl unbrauchbar wird.

Zuweilen sind indische Wurzeln [2]) an den Londoner Markt gekommen, sie haben sich aber wegen ihrer schlechten Beschaffenheit — wesentlich wohl infolge unrichtiger Sammlungs- und Behandlungsweise — bisher für Destillationszwecke als unbrauchbar erwiesen.

Bei der Dampfdestillation gibt die Veilchenwurzel nur 0,1 bis 0,2 % ätherisches Öl. Die Destillation ist wegen des starken Aufschäumens der Flüssigkeit, wesentlich durch den hohen Stärkemehlgehalt der Wurzel herbeigeführt, schwierig und zeitraubend.

Man hat zur Erleichterung der Destillation einen Zusatz von Schwefelsäure empfohlen, wodurch die Irisstärke teilweise in Zucker umgewandelt wird. Dies Verfahren hat sich aber, weil es den Geruch des Öls beeinträchtigt, nicht bewährt.

Nach einem Vorschlag von R. M. Gattefossé [3]) wird die im Veilchenwurzelpulver enthaltene Stärke zunächst durch Gärung in Zucker und Alkohol übergeführt. Hierauf gewinnt man durch Destillation mit Wasserdampf das ätherische Öl und den Alkohol. Auf diese Weise soll sämtliches in dem Rhizom frei vorkommende und gegebenenfalls als Glucosid gebundene Öl leicht erhalten werden. Außerdem gewinnt man bis zu 25 l Alkohol aus 100 kg trocknem Rhizom. Selbst wenn das erhaltene Öl allen Anforderungen entsprechen sollte, würde man in den Ländern, in denen die Alkoholgewinnung staatlich monopolisiert ist, beim Arbeiten nach diesem Verfahren auf Schwierigkeiten stoßen.

Das bei der Destillation übergehende Irisöl erstarrt in der Vorlage zu einer festen Masse von harter, talgartiger Konsistenz. Da die darin enthaltene Myristinsäure für manche Zwecke nicht

---

[1]) Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, II. Bd. 2. Abt., S. 1148 und 1153.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 45.

[3]) Parfum. moderne **19** (1926), 209.

nur einen nutzlosen Ballast bildet, sondern manchmal sogar beim Gebrauch direkt hinderlich ist, so entfernt man sie, indem man das Öl mit kohlensaurem Alkali oder Erdalkali behandelt und nochmals destilliert, worauf ein nunmehr flüssig bleibendes Öl gewonnen wird.

Eigenschaften. Irisöl bildet eine bei gewöhnlicher Temperatur gelblichweiße oder gelbe Masse von ziemlich harter Beschaffenheit und starkem an die trockne Veilchenwurzel erinnerndem Geruch; es schmilzt bei ungefähr 40 bis 50° zu einer gelben bis gelbbraunen Flüssigkeit [1]).

Irisöl ist schwach rechtsdrehend. Die Säurezahl, ungefähr 204 bis 236, entspricht einem Gehalt von 83 bis 96 % Myristinsäure, die Esterzahl beträgt 2 bis 10.

Das von Schimmel & Co. hergestellte flüssige Irisöl [2]), das nur die wohlriechenden Bestandteile des Öls enthält, hat folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,93 bis 0,94, α_D + 14 bis + 35°, $n_{D20°}$ 1,492 bis 1,500, S. Z. 1 bis 8, E. Z. 15 bis 40; löslich in 1 bis 1,5 Vol. 80 %igem Alkohol und mehr.

Zusammensetzung. Die Hauptmasse des Irisöls bilden die völlig geruchlose Myristinsäure [3]) und eine Anzahl von Fettsäuren. Die den veilchenartigen Geruch bedingende und deshalb wichtige Verbindung ist das Iron, ein Keton der Formel $C_{13}H_{20}O$, das von F. Tiemann und P. Krüger [4]) entdeckt wurde. Weitere Bestandteile des destillierten Öls sind nach der Untersuchung im Laboratorium von Schimmel & Co. [5]): Furfurol, Benzaldehyd, n-Decylaldehyd, ein Nonylaldehyd, ein Keton $C_{10}H_{18}O$ von minzartigem Geruch, kleine Mengen einer Base, eines Phenols und eines Alkohols. In dem Extraktöl [4]) sind etwas Myristinsäuremethylester, Ölsäure und deren Ester sowie Ölsäurealdehyd nachgewiesen worden.

---

[1]) Um eine nachteilige Überhitzung zu vermeiden, schmilzt man das Öl durch Einstellen der Flasche in warmes Wasser von etwa 60°.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 36.

[3]) F. A. Flückiger, Arch. der Pharm. **208** (1876), 481. Von älteren Angaben vgl. Vogel, Journ. de Pharm. III. 1 (1815), 483, Trommsdorffs Journ. der Pharm. **24** II. (1815), 64, Dumas, Journ. de Pharm. II. **21** (1835), 191 und Liebigs Annalen **15** (1835), 158.

[4]) Berl. Berichte **26** (1893), 2675.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 53.

Zur Gewinnung des Irons aus dem Irisöl entfernt man nach Tiemann und Krüger[1]) aus dem durch Extraktion der Wurzel mit Äther erhaltenen Auszug zunächst die Myristinsäure durch verdünnte Kalilauge, schüttelt diese mit Äther aus und destilliert das Ätherextrakt mit Wasserdampf.

Im Rückstande verbleiben Iregenin, Iridinsäure und Ester der Myristin- und Ölsäure, während Myristinsäuremethylester, Ölsäure und einer ihrer Ester mit dem Iron überdestillieren. Bei der wiederholten Dampfdestillation des ersten Destillats geht das Iron zuerst über, wodurch es von den genannten anderen Bestandteilen einigermaßen getrennt werden kann.

Zur Reinigung wird das Iron alsdann mit Phenylhydrazin in sein Phenylhydrazon übergeführt und aus diesem mit Schwefelsäure abgeschieden. Um ganz reines Iron zu erhalten, stellt man das kristallisierende Ironoxim dar und zerlegt dieses durch verdünnte Säure.

Angaben über Eigenschaften, Konstitution, Verbindungen und quantitative Bestimmung des Irons finden sich im I. Band, S. 591.

Der Geruch des reinen Irons ist scharf und im konzentrierten Zustande anscheinend völlig verschieden von dem der Veilchen. Der Veilchengeruch tritt aber in deutlicher Weise hervor, wenn Iron in einer großen Menge Alkohol gelöst wird und dieser dann an der Luft verdunstet.

Eine im Laboratorium von Schimmel & Co.[2]) ausgeführte Untersuchung erstreckte sich hauptsächlich auf die leichter als Iron flüchtigen Bestandteile des flüssigen Irisöls, also auf den schlecht riechenden Vorlauf, der bei Darstellung des flüssigen Irisöls entfernt wird. Das verarbeitete Öl (etwa 100 g) ging zwischen 40 und 92° (5 mm) über. Es war von goldgelber Farbe und roch unangenehm basisch, etwas an Skatol erinnernd. Der nach häufigem Fraktionieren zwischen 160 und 170° siedende Teil enthielt Furfurol (Rotfärbung mit einer Lösung von salzsaurem Anilin in Anilin). Geruch sowie sonstige Eigenschaften einer der nächst höheren Fraktionen vom Sdp. 171 bis 173° sprachen für die Anwesenheit eines Terpens, das jedoch nicht näher charakterisiert werden konnte ($d_{15°}$ 0,8611; $\alpha_D + 10°40'$).

Bei der Behandlung einer von 45 bis 46° (10 mm) überdestillierenden Fraktion mit Bisulfitlauge entstand eine feste Verbindung, die beim Zersetzen einen Aldehyd lieferte, der bei der Oxydation Benzoesäure vom Smp. 122 bis 123° gab, also aus Benzaldehyd bestand.

[1]) Berl. Berichte **26** (1893), 2675.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 53.

Eine gegen 60° (5 mm) siedende Fraktion lieferte in geringer Menge ein bei 100 bis 101° schmelzendes Semicarbazon des n-Decylaldehyds.

Die zwischen 65 und 90° (4 mm) siedenden Anteile reagierten ebenfalls mit Natriumbisulfit. Der aus der reinen Bisufitverbindung regenerierte Aldehyd destillierte bei 80° (5 mm). Sein Semicarbazon (Smp. 167 bis 168°) gab bei der Elementaranalyse Werte, die auf das Semicarbazon eines Nonylaldehyds hinwiesen. Das nach der Beckmannschen Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol bestimmte Molekulargewicht wurde damit übereinstimmend zu 192,5 gefunden (berechnet 199). Die Oxydation des Aldehyds mit feuchtem Silberoxyd ergab eine ölige, fettsäureartig riechende Säure, die bei starker Kälte zu blättrigen Kristallen erstarrte, wenig über 0° aber wieder schmolz. Sie sott im Vakuum bei 128° (4 mm), unter Atmosphärendruck bei 253 bis 254°. Die Analyse des wenig lichtbeständigen Silbersalzes deutete auf eine Nonylsäure hin. Das Zinksalz der aus dem Silbersalz regenerierten Säure schmolz bei 127 bis 128°, das Kupfersalz wenig oberhalb 200°. Somit ist der fragliche Aldehyd ein Nonylaldehyd, der bei der Oxydation in eine Nonylsäure übergeht, deren Eigenschaften und Salze eine große Übereinstimmung mit denen der Pelargonsäure zeigen.

Ein aus den aldehydfreien Fraktionen durch fraktionierte Destillation isoliertes Öl vom Sdp. 73 bis 75° (4 mm) schied bei niederer Temperatur reichliche Mengen blättriger Kristalle von Naphthalin (Elementaranalyse; Smp. 80 bis 80,5°) ab.

Die Fraktion vom Sdp. 65 bis 71° (4 mm) enthielt ein Keton von minzigem Geruch; die Analyse des bei 217 bis 218° schmelzenden Semicarbazons ließ ein Keton der Formel $C_{10}H_{18}O$ vermuten. Außerdem enthielt das Öl Spuren einer Base, eines Phenols und eines mit Phthalsäure reagierenden Alkohols.

Schließlich wurde festgestellt, daß der Ölsäurealdehyd, der nach Tiemanns und Krügers Angaben im durch Extraktion gewonnenen Irisöl vorkommen soll, keinen Bestandteil des destillierten Öls bildet. Der Ölsäurealdehyd $C_{18}H_{34}O$ war bisher in der chemischen Literatur nicht bekannt. Der zum Vergleich durch Destillation eines Gemenges von ölsaurem und ameisensaurem Kalk dargestellte, durch die Bisulfitverbindung gereinigte Aldehyd hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 168 bis 169° (3 bis

4 mm), $d_{15°}$ 0,8513, $n_{D20°}$ 1,45571. Sein Geruch ist ziemlich schwach und gleicht dem der höheren Fettaldehyde. Beim Abkühlen erstarrt der Aldehyd zu einer wachsartigen Masse. Sein Semicarbazon schmilzt bei 87 bis 89°.

Bei der Prüfung der höchstsiedenden Teile des Irisöls — verwendet wurde dazu eine zwischen 140 und 180° (3 bis 4 mm) destillierende Fraktion — entstand keine Doppelverbindung mit Bisulfit. Demnach ist der Ölsäurealdehyd kein Bestandteil des destillierten Irisöls.

Bei der Fraktionierung eines konkreten Irisöls im Vakuum (40 mm) konnten P. Langlais und J. Goby[1]) folgende, bisher noch nicht in dem Öle aufgefundenen Säuren nachweisen: Caprylsäure (Anilid, Smp. 51°; Silbersalz), Pelargonsäure (Anilid, Smp. 57°), Caprinsäure (Smp. 31°; Anilid, Smp. 71°; Silbersalz), Undecylsäure (Anilid, Smp. 71°; Silbersalz), Laurinsäure (Smp. 43,5°; Anilid, Smp. 75,5°) und Tridecylsäure (Smp. 39°; Anilid, Smp. 81,5°). Aus der nach Umkristallisieren der Pelargonsäure erhaltenen Mutterlauge wurde Benzoesäure gewonnen. Das Vorkommen von Pelargon-, Undecyl- und Tridecylsäure, deren Kohlenstoffatome ungerade Zahlen bilden, ist sonst in der Natur noch nicht beobachtet worden.

In den Kohobationswässern der Irisöldestillation sind folgende Verbindungen nachgewiesen worden[2]): Acetaldehyd (Sdp. 51 bis 57°; Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung), Methylalkohol (Oxalsäuredimethylester, Smp. 54°), Diacetyl (Osazon, Smp. 242°) und Furfurol (Semicarbazon, Smp. 197°).

Verfälschung. Bei dem hohen Werte des Irisöls — 1 kg kostet gegenwärtig über 400 RM. und das flüssige zehnmal so viel — sind Verfälschungen nicht selten. So wird im Handel zuweilen ein flüssiges oder halbflüssiges Öl angetroffen, welches durch Destillation von Iriswurzeln mit Cedern- oder andern Ölen gewonnen wird, oder das lediglich ein Gemenge von derartigen Ölen mit etwas Irisöl ist. Ein solches Öl hatte folgende Eigenschaften[3]): $d_{15,5°}$ 0,9489, α_D — 28,25°, Erstp. — 5°. Bei einem

[1]) Compt. rend. **179** (1924), 173. — Bull. Soc. chim. IV. **35** (1924), 1307. Vgl. auch Perfum. Record **15** (1924), 311.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 62.

[3]) Ebenda April **1900**, 30.

anderen[1]) wurde gefunden: d_{15° 0,9452, α_D —21° 14′, nicht löslich in 80 %igem Alkohol. Bei beiden spielt, wie man aus der Linksdrehung ersieht, ein anderes, stark linksdrehendes Öl, wie Cedernöl oder Gurjunbalsamöl, eine gewisse Rolle. Ein Gemenge von 97,5 T. Acetanilid mit 2,5 T. Irisöl wurde vor Jahren als „Irisol" zu enormem Preise in den Handel gebracht.

Als weitere Verfälschungsmittel sind festgestellt worden: Ricinusöl[2]), Cedernholzöl[3]) zusammen mit Linalool oder Linaloeöl[4]) sowie mit Mineralöl[3]).

Statistisches. Da offizielle Angaben über die Gesamtproduktion von Iriswurzeln in Italien nicht zu haben sind, ist man auf Schätzungen angewiesen. Nach solchen[5]) betrug die Ernte:

1921 . . .	250 bis 300 t	1925 . . .	450 t
1922 . . .	600 t	1926 . . .	400 bis 500 t
1924 . . .	250 bis 300 t	1927 . . .	250 t.

233. Öl von Iris versicolor.

Das Öl der in Nordamerika wachsenden *Iris versicolor* L. wurde von F. B. Power und A. H. Salway[6]) in einer Ausbeute von 0,025 % aus trocknen Wurzeln gewonnen. Es ist gelb, von etwas unangenehmem, scharfem Geruch: $d_{20^\circ}^{20^\circ}$ 0,9410, $\alpha \pm 0$. Von Bestandteilen wurde nur Furfurol nachgewiesen.

Familie: MUSACEAE.

234. Bananenöl.

Die als Bananen bekannten Früchte verschiedener Arten der Gattung *Musa,* besonders von *M. paradisiaca* und *M. Cavendishii* besitzen ein angenehm erfrischendes Aroma. Den ihm zu Grunde liegenden Riechstoff hat C. Kleber[7]) isoliert und näher untersucht. Er ließ zu diesem Zweck einen ganzen, noch grünen

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 56.
[2]) Ebenda April 1915, 32.
[3]) Ebenda 1925, 88.
[4]) Ebenda 1924, 88.
[5]) Ebenda 1922 bis 1928.
[6]) Americ. Journ. Pharm. 83 (1911), 2.
[7]) Americ. Perfumer 7 (1912), 235.

Bananenfruchtstand gut ausreifen und gewann aus den von den Schalen befreiten, zerkleinerten, in reifem Zustande stark aromatischen Früchten durch Destillation mit Wasserdampf wenige Tropfen eines Öls vom charakteristischen Bananengeruch. Durch Verseifen mit wäßriger Natronlauge konnte er das Öl in Essigsäure (Analyse des Silbersalzes) und einen fuselölartig riechenden Körper zerlegen und letzteren durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung über Valeraldehyd in Baldriansäure (Analyse des Silbersalzes) überführen. Kleber hält hierdurch den Beweis für erbracht, daß reife Bananen Amylacetat enthalten. Nebenbei waren noch Spuren eines phenolartig riechenden Körpers vorhanden.

Familie: ZINGIBERACEAE.

235. Curcumaöl.

Herkunft und Gewinnung. Die in Südasien einheimische Curcumapflanze, *Curcuma longa* L., wird wegen des in ihrer Wurzel enthaltenen gelben Farbstoffs in Indien und dem südlichen und östlichen China angebaut[1]). Bei der Destillation mit Wasserdampf gibt die Curcumawurzel 1,3 bis 5,5 % ätherisches Öl.

Eigenschaften. Curcumaöl ist eine orangegelbe, manchmal etwas fluorescierende, schwach nach Curcuma riechende Flüssigkeit. $d_{15°}$ 0,938 bis 0,967; α_D −13 bis −25° oder rechts bis +28°; $n_{D20°}$ 1,512 bis 1,517; S. Z 0,6 bis 3,1; E. Z. 6,5 bis 16; E. Z. nach Actlg. 28 bis 53; löslich in 4 bis 5 Vol. 80 %igen und 0,5 bis 1 Vol. 90 %igen Alkohols.

Ein von F. Bacon[2]) auf den Philippinen in einer Ausbeute von 2,4 % gewonnenes Curcumaöl löste sich in 75 %igem oder stärkerem Alkohol in jedem Verhältnis; $d_{30°}^{30°}$ 0,930; $\alpha_{D30°}$ 8,6° (+ ?); $n_{D30°}$ 1,5030; E. Z. 81.

Ein Öl aus alter Wurzel unbekannter Herkunft hatte α_D + 22° 2′, ein aus Wurzeln von Madras gewonnenes — 23°. Als die Drehung nach 7 bzw. 4 Jahren nachgeprüft wurde, zeigte das erste Öl α_D + 34° 15′, das zweite — 18° 55′. Die ursprüngliche Drehung eines dritten Öls von + 28° 8′ war in 3 Jahren auf + 39° 45′ gestiegen, die eines vierten Öls — 25° 58′ in 3½ Jahren auf — 22° 51′ gefallen; es war also bei allen Ölen eine starke Drehungszunahme nach rechts festzustellen.

[1]) Über den Anbau in Britisch-Indien s. Chemist and Druggist 88 (1916), 953.
[2]) Philippine Journ. of Sc. 5 (1910), A, 262.

Zusammensetzung. Die älteren Arbeiten von Bolley, Suida und Dembe[1]), von F. A. Flückiger[2]) und von J. Kachler[3]) haben keine Aufklärung über die Zusammensetzung des Curcumaöls gebracht.

C. L. Jackson und A. E. Menke[4]) sowie Jackson und W. H. Warren[5]) gingen bei ihrer Untersuchung von einem Öl aus, das durch Extraktion mit Ligroin gewonnen war. Ihr Hauptprodukt war deshalb stets mit Petroleumkohlenwasserstoffen verunreinigt. Sie isolierten durch wiederholte Destillation im Vakuum als Hauptbestandteil einen Alkohol, den sie Turmerol nannten, und dem nach den Analysen die Formel $C_{18}H_{18}O$ oder $C_{14}H_{20}O$ zukommen sollte; er hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 158 bis 163° (11 bis 12 mm), $d_{4°}^{24°}$ 0,9561, $[\alpha]_D + 24,58°$. Mit Salzsäure oder Phosphortrichlorid wurde ein Chlorid und mit Natrium eine Natriumverbindung erhalten, die sich mit Isobutyljodid zu einem Äther umsetzte. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstand Paratoluylsäure (Smp. 178°), mit Kaliumpermanganatlösung Terephthalsäure.

Anders verlief die Oxydation bei Anwendung von Chromsäure. Ivanow-Gajevsky[6]) erhielt hierbei aus der von 280 bis 290° siedenden Fraktion Valerian- und Capronsäure.

Spätere Untersuchungen sind von H. Rupe[7]) zusammen mit E. Luksch[8]), A. Steinbach und J. Bürgin ausgeführt worden. Es ist ihnen nicht gelungen, das Turmerol rein darzustellen, auch war es ihnen nicht möglich, die von Jackson beschriebenen Verbindungen dieser Verbindung mit Natrium oder das Chlorid oder einen Ester zu erhalten. Stets konnte nach der Behandlung mit Natrium, Salzsäure oder Phosphortrichlorid das später beschriebene Curcumon isoliert werden, das aber in dem ursprünglichen Öl nicht enthalten war. Behandelt man den Hauptbestandteil des Curcumaöls, der nach mehrmaligem Fraktionieren von 155

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **103** (1868), 474.

[2]) Berl. Berichte **9** (1876), 470.

[3]) Ebenda **3** (1870), 713.

[4]) Americ. chem. Journ. **4** (1882), 368; Pharmaceutical Journ. III. **13** (1883), 839; Chem. Zentralbl. **1883**, 438.

[5]) Americ. chem. Journ. **18** (1896), 111; Chem. Zentralbl. **1896**, I. 757.

[6]) Berl. Berichte **5** (1872), 1102.

[7]) Ebenda **40** (1907), 4909; **42** (1909), 2515; **44** (1911), 584, 1218.

[8]) F. Luksch, Über Curcumaöl. Inaug.-Dissert., Basel 1906.

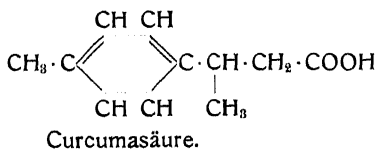
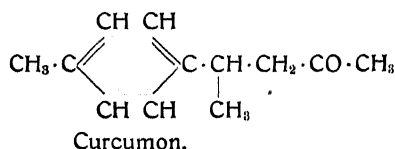
bis 158° (11 mm) übergeht, mit Lauge oder Säure, so entsteht ein Keton $C_{12}H_{16}O$, das Curcumon, ein Isomeres des Turmerols.

Zur Darstellung dieses Körpers kann man auch von dem Öl selbst ausgehen, indem man 100 g Curcumaöl mit dem gleichen Volumen Alkohol und 30 %iger Kalilauge 3 Stunden am Rückflußkühler kocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und extrahiert 3 bis 4 mal mit Äther. Die Ätherlösung wäscht man mit verdünnter Phosphorsäure und trocknet sie über Pottasche. Das rohe, von 115 bis 130° (10 mm) siedende Keton wird über die Bisulfitverbindung gereinigt.

Curcumon ist ein farbloses, nicht ganz leichtflüssiges Öl von scharfem, ingwerartigem Geruch und hat folgende Konstanten: Sdp. 119 bis 122° (8 bis 11 mm), $d_{20°}$ 0,9566, $[\alpha]_{D20°}$ + 80,55°, n_D 1,50526, Mol.-Refr. gef. 58,98, ber. 58,93. Von Derivaten sind dargestellt worden das Oxim, Sdp. 159° (11 mm), Phenylhydrazon, Smp. 92°, p-Bromphenylhydrazon, Smp. 71°, Benzylidencurcumon, Smp. 106°, Piperonalcurcumon, Smp. 113° und das Kondensationsprodukt mit Anisaldehyd vom Smp. 77 bis 78°.

Bei der Oxydation des Curcumons mit Kaliumpermanganat entstanden Terephthalsäure (Smp. des Methylesters 140°), p-Tolylmethylketon (Semicarbazon, Smp. 204 bis 205° beim sehr langsamen Erwärmen) und p-Acetylbenzoesäure (Benzylidenverbindung, Smp. 232 bis 233°). Mit unterbromiger Säure bildete sich außer Bromoform eine mit Wasserdampf flüchtige Säure, die über das Calciumsalz gereinigt wurde. Sie zeigte die Eigenschaften: Smp. 33 bis 34°, Sdp. 168 bis 170° (12 mm), $[\alpha]_{D20°}$ + 31,15° (9,9 %ige Lösung in Alkohol). Die Säure, Curcumasäure, hat die Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O_2$ und ist aus dem Curcumon $C_{12}H_{16}O$ durch Oxydation der Gruppe $COCH_3$ zu COOH entstanden.

Die Konstitution dieses Ketons ermittelten Rupe und Fr. Wiederkehr[1]), indem sie durch Synthese das razemische 2-Methyl-2-p-tolyl-methyläthylketon $C_{12}H_{16}O$ gewannen, das mit dem Curcumon aus Curcumaöl bis auf die fehlende optische Aktivität identisch war.

```
       CH  CH                                  CH  CH
CH3·C<        >C·CH·CH2·CO·CH3          CH3·C<        >C·CH·CH2·COOH
       CH  CH     |                            CH  CH     |
                  CH3                                     CH3
      Curcumon.                               Curcumasäure.
```

Im Geruch unterschieden sich das synthetische und das natürliche Curcumon ein wenig. Beide Ketone rochen zwar nach

Helvet. chim. acta 7 (1924), 654.

Curcumaöl, doch hatte das synthetische, inaktive Produkt einen etwas schwächeren und feineren (süßlicheren) Geruch als das herber und weniger angenehm riechende natürliche Keton.

In dem Rückstande der Wasserdampfdestillation der Curcumasäure war eine kleine Menge einer Säure enthalten, die nach der Regenerierung aus dem Calciumsalz in großen, glänzenden Nadeln vom Smp. 150 bis 151° kristallisierte. Sie ist wahrscheinlich eine Oxycurcumasäure. Beim Erwärmen mit Permanganatlösung liefert sie Terephthalsäure.

Zu erwähnen ist noch eine Arbeit von S. V. Hintikka[1]), deren Ergebnisse größtenteils mit den von Rupe und seinen Mitarbeitern in Einklang stehen.

Die niedrigst siedenden Anteile des Curcumaöls bestehen aus d-α-Phellandren[2]) (Nitrit, Smp. 108°[3])).

236. Öl von Curcuma aromatica.

Die hellgelben Rhizome von *Curcuma aromatica* Salisb., einer unter dem Namen „wilde Gelbwurz“ bekannten und in Maisur, Travancur und Kotschin vielfach kultivierten Zingiberacee, werden in vielen Gegenden Indiens gehandelt und für medizinische Zwecke und zur Bereitung einer Art Arrowroot verwendet.

Bei der Wasserdampfdestillation der zerkleinerten Rhizome erhielten B. S. Rao, V. P. Shintre und J. L. Simonsen[4]) 6,1 % eines grünlichbraunen, angenehm campherartig riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{30°}^{30°}$ 0,9139, $[\alpha]_{D30°}$ −12,5°, $n_{D30°}$ 1,5001, S. Z. 0,9, E. Z. 2,03, E. Z. nach Actlg. 58,66.

Die Untersuchung ergab etwa folgende Zusammensetzung für das Öl: 0,8 % d-Camphen (Hydrochlorid, Smp. 149 bis 150°), 2,5 % d-Campher (Smp. 175°; Oxim, Smp. 118°), 65,5 % Sesquiterpene, vor allem l-Curcumen, 22 % Sesquiterpenalkohole, wahrscheinlich tertiärer Natur (Sdp. 142 bis 144° [7 mm] und Sdp. 152 bis 154° [7 mm]), 0,7 % Säuren (Caprylsäure [Silbersalz] und p-Methoxyzimtsäure [Smp. 170°]), 8,5 % nicht identifizierte Bestandteile.

---

[1]) Zur Kenntnis des Curcumaöls I. Helsingfors 1921.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1890, 17.
[3]) Luksch, *loc. cit.*
[4]) Journ. Indian Inst. of Sc. 9 A (1926), 140.

Das „Curcumen" genannte, monocyclische Sesquiterpen ($d_{80°}^{80°}$ 0,8760; $[\alpha]_{D80°}$ — 21,5°; $n_{D80°}$ 1,4929; $[R_L]_D$ 67,67, berechnet 67,76) lieferte ein rechtsdrehendes Trihydrochlorid, Smp. 84 bis 85°, ein Trihydrobromid, Smp. 73 bis 74°, ein Nitrosat, Smp. 100,4°. Bei der Behandlung mit Schwefel bildete Curcumen[1]) keine Naphthalinderivate.

237. Zitwerwurzelöl.

Oleum Zedoariae. — Essence de Zédoaire. — Oil of Zedoary.

Herkunft und Gewinnung. Die Wurzelstöcke von *Curcuma zedoaria* Roscoe (*Curcuma zerumbet* Roxb.) kommen hauptsächlich von Ceylon über Bombay in den Handel. Die Pflanze wird dort seit langer Zeit kultiviert, weil ihre Blätter von einem Teile der Bevölkerung als beliebtes Küchengemüse gebraucht werden[2]).

Die trockne Wurzel gibt bei der Destillation 1 bis 1½ % Öl. R. F. Bacon[3]) erhielt, augenscheinlich aus frischer, bei Manila gewachsener Wurzel nur etwa 0,1 %.

Eigenschaften. Zitwerwurzelöl ist eine etwas dickliche, ölige Flüssigkeit. Seine Farbe, in dünner Schicht grünlich, ist in dicker Schicht im auffallenden Licht grünschwarz, im durchfallenden rötlich schimmernd. Der Geruch erinnert an Ingweröl, ist jedoch von diesem durch einen campherartigen Nebengeruch, der durch Cineol und Campher hervorgerufen wird, verschieden. $d_{15°}$ 0,982 bis 1,01; α_D + 8 bis + 17°; $n_{D20°}$ 1,50233 bis 1,50882; S. Z. 0,3 bis 2,4; E. Z. 16 bis 22,4; E. Z. nach Actlg. 56 bis 73,4; lösl. in 1½ bis 2 Vol. 80 %igen Alkohols. Fraktionen bei gewöhnlichem Druck[4]): 165 bis 180° 11 %, 180 bis 230° 23 %, 230 bis 290° 56 %.

Zusammensetzung. Die niedrigstsiedenden Anteile, die nur einen kleinen Bruchteil der Gesamtmenge des Öls ausmachen, enthalten Cineol (Bromwasserstoff-Verbindung)[5]).

H. Haensel[6]) beobachtete Kristalle von Smp. 142,5°, die sich aus „schwerem Zitwerwurzelöl" ($d_{15°}$ 1,0322; $\alpha_{D20°}$ + 20°)

---

[1]) Anmerkung während der Korrektur. Über l-α- und l-β-Curcumen siehe B. S. Rao und J. L. Simonsen, Journ. chem. Soc. 1928, 2496.

[2]) Flückiger, Pharmakognosie S. 369. — Dymock, Materia medica of Western India. Bombay und London 1885, S. 772.

[3]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 132; 5 (1910), A, 261.

[4]) Rao, Sudborough u. Watson, Journ. Indian Inst. of Sc. 8 A (1925), 153.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1890, 53.

[6]) Jahresb. f. Pharm. 1900, 338. — Pharm. Ztg. 44 (1899), 752.

abgeschieden hatten. Der Körper (Analyse: C 76,3 %, H 9,8 %, O 13,9 %) drehte in alkoholischer Lösung stark rechts und war weder Säure, noch Aldehyd, noch Keton.

Der Sesquiterpenalkohol, den Bacon[1]) aus den von 140 bis 166° (7 mm) siedenden Anteilen dieses Öls isoliert hat, besitzt einen kräftigen, ziemlich angenehmen Geruch, der das charakteristische Aroma des Zitwerwurzelöls verursacht. Er ist durch ein großes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet; sehr häufig wurden aus Alkohol Kristalle von mehreren Zentimetern Länge erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 67°, der Siedepunkt läßt sich nicht bestimmen, denn schon unterhalb der Siedetemperatur fängt der Alkohol an zu sublimieren; $d_{80°}^{80°}$ 1,01; $\alpha_D \pm 0$[2]).

238. Öl von Hedychium spicatum (Sannaöl).

Das in Japan *„Sanna"* genannte Rhizom von *Hedychium spicatum* Ham. lieferte nach M. Nakao und C. Shibuye[3]) bei der Dampfdestillation etwa 2 % eines hellgelben, zimtartig riechenden Öls, aus dem Methyl-p-cumarsäureäthylester auskristallisierte. Das abgetrennte Öl ($d_{15°}$ 0,8769; $[\alpha]_D$ — 2,74°; n_D 1,480; S. Z. 1,83; E. Z. 100,16; E. Z. nach Actlg. 101,17) wurde in folgende Fraktionen zerlegt: 80 bis 120° (18 bis 20 mm), 120 bis 170° (8 bis 18 mm), 170 bis 180° (8 mm). Die erste Fraktion war sehr gering und roch nach Cineol. Aus der zweiten Fraktion wurden Pentadecan $C_{15}H_{32}$ (Sdp. 143 bis 148° [16 mm], Smp. 10°, $d_{15°}$ 0,7743) und Zimtsäureäthylester abgeschieden. Die dritte Fraktion erstarrte ganz und bestand aus Methyl-p-cumarsäureäthylester, Smp. 50°. Auch sehr geringe Mengen Zimtaldehyd waren anscheinend im Sannaöl enthalten.

[1]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 132; 5 (1910, A, 261.

[2]) Anmerkung während der Korrektur. Rao, Shintre und Simonsen (Journ. Soc. chem. Ind. 47 (1928), T. 171; Chem. Zentralbl. 1928, II. 499) wiesen in dem Öl folgende Bestandteile nach: 1,5 % d-α-Pinen, 3,5 % d-Camphen, 9,6 % Cineol, 4,2 % d-Campher, 1,5 % d-Borneol, Spuren von Alkoholen, 10 % Sesquiterpene, 48 % Sesquiterpenalkohole, 21 % Rückstand. Die Sesquiterpenfraktion enthielt Zingiberen (Nitrosat, Smp. 82 bis 83°). Weder der von Haensel noch der von Bacon beobachtete kristallisierte Körper konnte gefunden werden.

[3]) Journ. pharm. Soc. of Japan 1924, Nr. 513; Chem. Zentralbl. 1925, I. 974.

239. Öl von Hedychium coronarium.

Das Öl der Blüten der in Java angebauten Pflanze *Hedychium coronarium* L. var. *maximum* Eichler hat einen lieblichen und feinen, aber nur sehr schwachen Geruch. Spez. Gewicht 0,869; α_D — 0° 28′[1]).

Th. Peckolt[2]) erhielt aus den Blüten der in Brasilien gewachsenen Pflanze 0,023 bis 0,029 % Öl; $d_{15°}$ 0,869.

240. Öl von Kaempferia rotunda.

Kaempferia rotunda L. lieferte früher das *Rhizoma Zedoariae rotundae* der Apotheken. Bei der Destillation gibt die Wurzel 0,2 % Öl[3]) von hellgelber Farbe und angenehmem, zuerst campherartigem, später entschieden estragonähnlichem Geruch. Das spez. Gewicht des frischen Öls schwankt von 0,886 bis 0,894[3]) bei 26°. Ein anderes, jedenfalls schon älteres Öl hatte das spez. Gewicht 0,945[4]) bei 15° und α_D + 13° 4′ bis + 14°. Bei der Destillation siedete die Hälfte unter 200°, die andere Hälfte größtenteils bei 240°[3]). Das Öl enthält Cineol[4]).

241. Öl von Kaempferia galanga.

Herkunft. *Kaempferia galanga* L. wird außer auf Java auch in Indien und in den Malayischen Staaten angebaut. Während man auf Java das dort „*Kentjoer*“ oder „*Tjekoer*“ genannte[5]) Rhizom der Pflanze für medizinische Zwecke und zum Küchengebrauch verwendet, dient es in Indien vor allem zur Herstellung von Parfümerien.

Eigenschaften. P. M. B. Panicker, B. S. Rao und J. L. Simonsen[6]) gewannen aus den zerkleinerten Rhizomen der in Indien wachsenden Pflanze durch Wasserdampfdestillation 2,4

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 58.

[2]) Pharm. Rundsch. (New York) 11 (1893), 287.

[3]) Verslag van 's Lands Plantentuin, Buitenzorg 1893, 55.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 57.

[5]) van Romburgh, On the crystallised constituent of the essential oil of *Kaempferia galanga* L. Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Reprinted from: Proceedings of the Meeting of Saturday, May 26th, 1900.

[6]) Journ. Indian Inst. of Sc. 9 A (1926), 133.

bis 3,88 % ätherisches Öl (auf die getrocknete Droge berechnet), das nach Entfernung des auskristallisierenden p-Methoxyzimtsäureäthylesters folgende Konstanten aufwies: $d_{80°}^{80°}$ 0,8792 bis 0,8914, $[\alpha]_{D80°}$ — 2,6° bis — 4,5° $n_{D80°}$ 1,4773 bis 1,4855, S. Z. 0,5 bis 1,3, V. Z. 99,7 bis 109,0, V. Z. nach Actlg. 110,1 bis 116,3.

Zusammensetzung. Die bei der Destillation im Wasser untersinkende, kristallinisch erstarrende Masse bildet nach dem Umkristallisieren große glänzende Kristalle, die, wie P. van Romburgh[1]) nachwies, aus dem Äthylester der p-Methoxyzimtsäure (Smp. 50°) bestehen. Bei der Untersuchung der flüssigen Anteile des Öls erhielt derselbe Autor[2]) eine von 155 bis 165° (30 mm) siedende Fraktion, die Zimtsäureäthylester enthielt. Dieser Körper, der fast den vierten Teil des Öls ausmacht, war nur schwierig von einer fast gleich siedenden Substanz zu befreien. Schließlich gelang die Trennung durch Behandeln des Gemisches mit 80 %igem Alkohol, in dem sich die Hauptmenge des Esters löste. Der übrigbleibende Teil wurde durch Kochen mit Kali, Behandeln mit einer Lösung von Brom in Chloroform und Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt. Auf diese Weise erhielt van Romburgh eine inaktive, farb- und geruchlose Flüssigkeit vom Sdp. 267,5° (738 mm) und $d_{26°}$ 0,766, die beim Abkühlen vollständig erstarrte. Durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde die Formel des Pentadekans, $C_{15}H_{32}$, ermittelt.

Panicker, Rao und Simonsen bestätigten bei der Untersuchung des indischen Öls die Anwesenheit der bereits gefundenen Verbindungen: p-Methoxyzimtsäureäthylester, Zimtsäureäthylester und n-Pentadecan (Sdp. 125 bis 127° [6 mm]; Smp. 10°) und wiesen außerdem folgende Stoffe nach: l-Δ^3-Caren (Nitrosat, Zersp. 147,5°; Überführung in l-Sylvestrendihydrochlorid und weiter in Carvestrendihydrochlorid, Smp. 52°), wenig Camphen (Überführung in Isoborneol, Smp. 209 bis 210°), wenig Borneol (Phenylurethan, Smp. 138 bis 139°) und p-Methoxystyrol (Pseudonitrosit, Zersp. 117°; Nitroxim, Smp. 112 bis 113°). Die Verfasser

[1]) Siehe Note 5, Seite 431.

[2]) On some further constituents of the essential oil of *Kaempferia galanga* L. Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. May 1902, 618.

lassen dahingestellt, ob das p-Methoxystyrol als solches im Öl vorkommt, oder ob es erst bei der Destillation aus p-Methoxyzimtsäureäthylester über p-Methoxyzimtsäure entstanden ist.

242. Öl von Kaempferia ethelae.

Im nordöstlichen Transvaal wächst in großen Mengen die Zingiberacee *Kaempferia ethelae* J. M. Wood, deren getrockneten, „*Sherungulu*" genannten Knollen Heilwirkung zugeschrieben wird. Sie gaben bei der Destillation (3 Darstellungen) 1,1 bis 2,3 % Öl von schwach orangeähnlichem Geruch mit einem wenig angenehmem Nebengeruch nach Efeublättern[1]). $d_{15°}$ 0,924; α_D + 26° 42′; S. Z. 1,0; E. Z. 11,5; E. Z. nach Actlg. 33,6.

Nach der Untersuchung von E. Goulding und O. D. Roberts enthält das Öl Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124°) und vielleicht auch Pinen, ferner Cineol (Jodolverbindung, Smp. 112°), Spuren von freier Säure (Essigsäure?) und kreosotähnlich riechenden Phenolen, Linalool (Oxydation zu Citral; Citrylidencyanessigsäure, Smp. 120 bis 121°), Methylanthranilsäure (Smp. 179°; die Säure ist vermutlich als Methylester im Öl anwesend) und ein neues Keton $C_{24}H_{28}O_4$. Es befindet sich in den über 135° (20 mm) bezw. 270° (gew. Druck) siedenden Anteilen, aus denen es sich bei gewöhnlicher Temperatur in farblosen Kristallen ausscheidet. Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt es bei 102° und zeigt $[\alpha]_{D22°}$ + 198° 20′ in Chloroformlösung. In konzentriertem Zustand ist das Keton beinahe geruchlos, in verdünntem Alkohol gelöst, riecht es nach zerriebenen Efeublättern. Mit Hydroxylaminchlorhydrat und einem geringen Überschuß an Natriumhydroxyd bildet es ein Hydroxylaminoxim vom Smp. 184°, das beim Schütteln mit sehr verdünnter Salzsäure in das Oxim vom Smp. 166° übergeht.

Die Zusammensetzung des Öls ist folgende: 21,8 % Terpene, 17,2 % Cineol (Resorcinmethode), 13 % Keton vom Smp. 102°, 11,2 % Alkohole, 1,3 % Ester (einschließlich Methylmethylanthranilat), 0,5 % Phenole, 0,1 % Säuren und 34,9 % hochsiedende Anteile, hauptsächlich Sesquiterpene.

[1]) Goulding u. Roberts, Journ. chem. Soc. **107** (1915), 314; Bull. Imp. Inst. **13** (1915), 15; **14** (1916), 378.

243. Galgantöl.

Oleum Galangae. — Essence de Galanga. — Oil of Galangal.

Herkunft und Gewinnung. Die der Familie der *Zingiberaceae* angehörende *Alpinia officinarum* Hance, von der das offizinelle *Rhizoma Galangae* gewonnen wird, ist ursprünglich auf der chinesischen Insel Hai-nan einheimisch und wird jetzt dort, auf der ihr gegenüberliegenden Halbinsel Lei-tschou und den benachbarten Küsten sowie auch in Siam kultiviert. Bei der Destillation der zerkleinerten Wurzel mit Wasserdampf erhält man 0,5 bis 1 % ätherisches Öl.

Eigenschaften. Galgantöl bildet eine grünlichgelbe, nicht sehr dünne Flüssigkeit von campherartigem, gewürzigem, etwas an Cardamomen- oder auch an Myrtenöl erinnerndem Geruch und anfangs schwach bitterem, später etwas kühlendem Geschmack.

Das spez. Gewicht liegt zwischen 0,915 und 0,924, der Drehungswinkel zwischen —1°30′ und —7°55′; n_{D20° 1,476 bis 1,482; S. Z. bis 4; E. Z. 12 bis 17; E. Z. nach Actlg. 40 bis 64. Mit 0,2 bis 0,5 und mehr Vol. 90 %igen Alkohols läßt es sich mischen, von 80 %igem Alkohol sind 10 bis 25 Vol. zur klaren Lösung erforderlich. Der an 3 Ölen mit 5 %iger Lauge ermittelte Eugenolgehalt betrug 3 bis 4 %[1]).

Zusammensetzung. Die niedrigst siedenden Anteile bestehen aus d-α-Pinen (Nitrosochlorid; Nitrolpiperid)[2]) und Cineol (Bromwasserstoffverbindung)[3]). Durch Ausschütteln des Öls mit Natronlauge isolierte P. K. Horst[4]) Eugenol (Benzoyleugenol, Smp. 69 bis 70,5°)[1]). Aus der zwischen 230 und 240° siedenden Fraktion des Öls (d_{20° 0,932; α_{D20° — 27°12′; n_{D20° 1,4922) hat Schindelmeiser[2]) ein dickflüssiges, bei 145 bis 150° (10 mm) siedendes Hydrochlorid $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$, Smp. 51°, gewonnen.

E. Fromm und H. Fluck[5]) isolierten aus dem Galgantöl 1 bis 2 % eines Bestandteils $C_{10}H_{16}O$ vom Sdp. 208 bis 210°. Ferner wurde aus dem Öl ein Sesquiterpen erhalten, das

---

[1]) Horst stellte bei dem von ihm untersuchten Öl einen Gehalt von 25 % Eugenol fest, was vermuten läßt, daß er kein reines Öl in Händen hatte. Fromm und Fluck konnten in ihrem Öl überhaupt kein Eugenol nachweisen.

[2]) Schindelmeiser, Chem.-Ztg. **26** (1902), 308.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1890**, 21.

[4]) Pharm. Zeitschr. f. Rußland **39** (1900), 378.

[5]) Liebigs Annalen **405** (1914), 181.

doppelt ungesättigt ist, 4 Atome Brom addiert und bei 138 bis 140° (12 bis 15 mm) siedet. Mit dem von Schindelmeiser in dem Galgantöl aufgefundenen Sesquiterpen ist es nicht identisch; es liefert mit Salzsäuregas kein Anlagerungsprodukt. Ein zweites in dem Öl anwesendes Sesquiterpen liefert ein Chlorhydrat $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$, das denselben Schmelzpunkt wie das Cadinenchlorhydrat hat, beim Vermischen mit diesem aber eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung von etwa 10° gibt. Aus den hochsiedenden Anteilen scheiden sich zuweilen bei längerem Stehen weiße Nadeln aus, die aus heißem Alkohol nach Ausspritzen mit Wasser rein gewonnen werden, bei 167° schmelzen und der Formel eines Sesquiterpenhydrats $C_{15}H_{26}O$ entsprechen.

L. Ruzicka, E. Capato und H. W. Huyser[1]) zerlegten den Nachlauf des Galgantöls in eine Sesquiterpen- (Sdp. bis 145° bei 20 mm) und eine Sesquiterpenalkoholfraktion (Sdp. 150 bis 175° bei 20 mm).

Das, wie aus dem spez. Gewicht und dem Brechungsindex gefolgert wurde, Gemisch bicyclischer Sesquiterpene, aus dem ein festes Chlorhydrat nicht erhalten werden konnte, gab bei der Dehydrierung mit Schwefel reichliche Mengen Cadalin (Styphnat, Pikrat), was auf Isomere des Cadinens hinweist.

Aus der ein dickflüssiges, grünliches Öl bildenden Sesquiterpenalkoholfraktion (Sdp. 140 bis 150° bei 7 mm) schieden sich die oben erwähnten, bei 167° schmelzenden Nadeln in geringer Menge ab. Die Elementaranalyse des flüssig gebliebenen Hauptteils gab auf $C_{15}H_{26}O$ stimmende Werte. $d_{4°}^{14°}$ 0,974; $n_{D13°}$ 1,5079; Mol.-Refr. ber. für $C_{15}H_{26}O/_1 = 68{,}12$, gef. 68,00. Das aus dem Alkohol durch Wasserabspaltung mit Ameisensäure erhaltene Sesquiterpen (Sdp. 124 bis 125° bei 7 mm; $d_{4°}^{15°}$ 0,9250; $n_{D15°}$ 1,5102; Mol.-Refr. ber. f. $C_{15}H_{24}/_2 = 66{,}14$, gef. 66,10) gab bei der Dehydrierung mit Schwefel Cadalin (Styphnat, Pikrat).

Die Sesquiterpenalkohole des Galgantöls bestehen demnach aus einem Gemisch von Hydraten des Hexahydro-cadalins. Bei der Wasserabspaltung werden Isomere des Cadinens gebildet.

Verfälschung. Über ein mit Linalool und Spiritus verfälschtes Galgantöl berichten Schimmel & Co.[2]).

[1]) Recueil trav. chim. des P.-B. 47 (1928), 379.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. 1926, 56.

244. Öl von Alpinia galanga.

Die früher als *Rhizoma* s. *Radix Galangae majoris* in den Handel gekommene Wurzel von *Alpinia galanga* Willd. gibt bei der Destillation mit Wasserdampf eine Ausbeute von 0,04 % (frische Wurzel) Öl. Ein von A. J. Ultée in Salatiga (Java) stammendes Muster von citronengelber Farbe und von eigentümlichem, kräftig gewürzigem Geruch hatte nach einer Untersuchung im Laboratorium von Schimmel & Co.[1]) folgende Eigenschaften: d_{15° 0,9847, $\alpha_D + 4^\circ 20'$, n_{D20° 1,51638, S. Z. 1,8, E. Z. 145,6, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols, bei Zusatz von 3 Vol. trat Opaleszenz ein.

Ein zweites Öl ist von Ultée[2]) selbst untersucht worden. Es hatte die Konstanten: d_{20° 0,968, $\alpha_{D27,5^\circ}$ etwa $+6^\circ$. Das Öl enthielt 48 % Zimtsäuremethylester (Smp. 34°) sowie ungefähr 20 bis 30 % Cineol (Smp. der Jodolverbindung 112°). Ferner wurden ein terpentinähnlich riechender Kohlenwasserstoff vom Sdp. 151 bis 161° (d_{25° 0,8566; $\alpha_{27^\circ} + 14,90^\circ$), wahrscheinlich d-Pinen sowie Campher (Smp. 170 bis 175°) gefunden.

Auch aus den Blättern von *Alpinia galanga* läßt sich, aber nur in geringer Ausbeute, ein ätherisches Öl gewinnen, das höchst wahrscheinlich Zimtsäuremethylester enthält, denn es lieferte nach der Verseifung Zimtsäure[2]).

245. Öl von Alpinia malaccensis.

WURZELÖL. Der frische Wurzelstock der auf Java wildwachsenden *Alpinia malaccensis* Roscoe *(„Ladja goah")* liefert bei der Destillation etwa 0,25 % Öl von angenehmem Geruch. Sein spez. Gewicht schwankt zwischen 1,039 und 1,047 bei 27°. Es dreht das polarisierte Licht im 200 mm langen Rohr zwischen 0,25 und 1,5° nach rechts.

Das Öl wird bei geringer Abkühlung größtenteils fest, wobei sich prächtige lange Nadeln abscheiden. Die Kristalle bestehen, wie die Untersuchung zeigte, aus Zimtsäuremethylester.

Ein Öl vom Erstp. 25,5° hatte die V. Z. 279,5 = 80,5 % Zimtsäuremethylester. Es löste sich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols klar

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 138.

[2]) Mededeelingen van het Algemeen-Proefstation op Java te Salatiga II. Serie Nr. 45 (Abdruck aus Cultuurgids **1910**, II. Lfr. 8); Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 19.

auf[1]); ein anderes Öl hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 1,0493, α_D —0°20′, $n_{D20°}$ 1,54768, Erstp. 19,6°, S.Z. 1,8, E.Z. 256,0 = 74,1% Zimtsäuremethylester; löslich in 1 Vol. 80%igem Alkohol, von 2 Vol. ab Paraffinabscheidung. (Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.)

BLÄTTERÖL. Auch das Öl der Blätter ist von P. van Romburgh[2]) hergestellt und untersucht worden. Aus 700 Kilo frischen Blättern wurden 1100 ccm = 0,16% Öl erhalten. $d_{26°}$ 1,02; α_D + 6,5°. Beim Behandeln des Öls mit Natronlauge werden etwa 25% nicht angegriffen, und man erhält eine flüchtige, größtenteils zwischen 160 und 170° siedende Verbindung. Diese kann man auch von dem etwa 75% betragenden Methylcinnamat durch Destillation mit Wasserdampf trennen, das dann ziemlich rein im Rückstand bleibt und beim Abkühlen schön kristallisiert.

Der von 158 bis 160° siedende Anteil ($d_{26°}$ 0,857; α_D + 21°50′) besteht aus d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 108°; Nitrolpiperidid, Smp. 118° bis 119°).

In derselben Ausbeute hat man später in Buitenzorg[3]) das Öl gewonnen: $d_{26°}$ 1,03, V. Z. 282,8. In dem verseiften Produkt ließ sich Allozimtsäure durch das Anilinsalz nachweisen.

246. Öl von Alpinia nutans.

WURZELÖL. *Alpinia nutans* Roscoe enthält in seiner Wurzel ein ätherisches Öl[4]). $d_{20°}$ 0,95. Ein großer Teil geht bei der Destillation unter 230° über. Aus der von 255 bis 265° siedenden Fraktion wurde durch Verseifen mit methylalkoholischem Kali eine bei 134° schmelzende Säure — wahrscheinlich Zimtsäure — erhalten.

BLÄTTERÖL. Das Öl der Blätter gewann K. Kafuku[5]) in einer Ausbeute von 0,053%. $d_{19°}$ 0,9301; α_D + 38,4°; $n_{D20°}$ 1,4750; V. Z. 9,88; V. Z. nach Actlg. 36,1. Das Öl enthält über 30%

[1]) P. van Romburgh, Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1898, 550.

[2]) Ebenda 1900, 445.

[3]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1911, 48.

[4]) Verslag 's Lands Plantentuin te Buitenzorg 1897, 36.

[5]) Kogyo-Kwagaku-Zasshi (J. chem. Ind., Tokyo) 20 (1917), 349; Journ. Soc. chem. Industry 36 (1917), 905.

d-Campher, 17% d-Camphen[1]), ferner Cineol, einen Ester der Zimtsäure, ein Sesquiterpen, ein hochsiedendes Phenol sowie vermutlich auch Limonen.

247. Öl von Alpinia alba.

Durch Destillation der Früchte von *Alpinia alba* Roscoe haben S. S. Pickles und J. C. Earl[2]) etwa 1% eines blaßgelben Öls gewonnen, das im Geruch an Citronen- und Eucalyptusöl erinnerte: d_{15° 0,9366, α_D — 2° 15′. Es enthielt 69% Cineol (Jodolverbindung), 27,5% Aldehyde und Ketone (hauptsächlich Citral, gekennzeichnet durch die Semicarbazone und die β-Naphthocinchoninsäure), 1,5% Phenole, 1% Säuren, darunter eine feste Säure vom Smp. 46 bis 48°, und vielleicht 1% Terpene.

248. Ingweröl.

Oleum Zingiberis. — Essence de Gingembre. — Oil of Ginger.

Herkunft und Gewinnnng. *Zingiber officinale* Roscoe (*Amomum zingiber* L.) ist ursprünglich im südlichen Asien einheimisch und wird wegen seines gewürzigen Rhizoms dort und auf den Inseln des südasiatischen Archipels, ferner in Japan, Westindien und in Afrika kultiviert. Ingwer wird hauptsächlich exportiert aus folgenden Ländern (nach der Höhe der Ausfuhr geordnet)[3]): China, Indien, Japan, Jamaica, Sierra Leone.

In Indien kultiviert man den Ingwer[4]) in allen wärmeren und feuchteren Gegenden bis zu einer Höhe von 4000 bis 5000 englischen Fuß im Himalayagebirge. Die beste Sorte wird an der Malabarküste gewonnen. Man trocknet die gereinigten Rhizome an der Sonne, bleicht sie häufig mit schwefliger Säure und teilt sie für den Export in verschiedene Sorten, wie braunen rohen Ingwer, gebleichten rohen Ingwer und weißen Ingwer ein. Bei der Herstellung der besten Sorte weißen Ingwers wird das gebleichte und getrocknete Rhizom noch sorgfältig abgeschabt. Die Schabsel und die übrigen Abfälle bei der Verarbeitung bilden den „waste ginger", der ein wertvolles Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Ingweröl darstellen soll.

---

[1]) Im Referat heißt es, wohl irrtümlicherweise, Camphan.

[2]) Proceed. chem. Soc. **29** (1913), 164.

[3]) Statistische Angaben über Kultur, Handel und Ausfuhr des Ingwers siehe Bull. Imp. Inst. **10** (1912), 118; **24** (1926), 667; Tropenpflanzer **30** (1927), 491. — Handbook of commercial Information for India. Calcutta 1919, S. 274.

[4]) Rao, Sudborough u. Watson, Journ. Indian Inst. of Sc. **8** A (1925), 151.

Auch in Ostafrika hatte man seinerzeit die Kultur aufgenommen, über die Zimmermann[1]) Mitteilungen macht. An die Fruchtbarkeit des Bodens stellt der Ingwer ziemlich hohe Anforderungen; dieser darf nicht zu fest und nicht sumpfig sein. Sandiger Lehmboden, der auch kalkhaltig ist, ist für die Ingwerkultur am günstigsten. Die Anzucht geschieht ausschließlich aus Stücken von Wurzelstöcken, die an trocknen Orten aufbewahrt und kurz vor der Aussaat in 3 bis 5 cm lange Stücke, von denen jedes mindestens ein Auge enthalten muß, zerschnitten werden. Die Anlage der Felder ist ähnlich wie bei einem Kartoffelfeld, und zwar besitzen die Kämme zweckmäßig eine Breite von 30 cm, die Furchen eine solche von 70 cm. Auf den Kämmen werden die Knollenstücke in Abständen von 25 bis 30 cm in 7 bis 10 cm tiefe Löcher ausgelegt, die dann gut mit Erde aufgefüllt werden, weil in Höhlungen liegende Knollen leicht faulen sollen. Die Ernte beginnt, wenn die oberirdischen Teile verwelken, was im allgemeinen nach 9 bis 11 Monaten der Fall ist; die Knollen werden dann aus dem Boden herausgenommen. Die weitere Verarbeitung beginnt in allen Fällen damit, daß von den sorgfältig gewaschenen Knollen alle Wurzeln abgeschnitten werden. Dann ist die Behandlung eine verschiedene, je nachdem man getrockneten oder präservierten Ingwer bereiten will. Bei dem getrockneten kann man ferner wieder zwischen geschältem oder weißem und ungeschältem oder schwarzem Ingwer unterscheiden.

Bei Bereitung des geschälten Ingwers darf nur eine möglichst dünne Haut entfernt werden, da die aromatischen Bestandteile dicht unter der Epidermis abgelagert sind. Nach dem Schälen kommen die Knollen sofort wieder in reines Wasser, worin man sie über Nacht stehen läßt, um sie dann zu trocknen. Da beim geschälten Ingwer auf eine helle, möglichst weiße Farbe Gewicht gelegt wird, hat man versucht, die Farbe der Ingwerknollen durch chemische Mittel (Chlorkalk, Gips) zu verbessern, wovon aber dringend abzuraten ist. Der ungeschälte Ingwer wird nach dem sorgfältigen Reinigen sofort getrocknet. Der Ertrag eines Ingwerfeldes beläuft sich auf ca. 1100 bis 1700 kg pro ha; ausnahmsweise sollen 2200 kg pro ha geerntet sein. Die Ingwerpflanzen saugen den Boden sehr stark aus, so daß eine wiederholte Kultur auf demselben Boden nur bei starker Düngung möglich ist.

Getrockneter Ingwer gibt bei der Destillation im Durchschnitt 2 bis 3 % (in einem Fall wurden 3,54 %[2]), in einem andern sogar 4,4 %[3]) gewonnen) ätherisches Öl. Einzelne Sorten geben weniger, so z. B. wurde aus japanischem Ingwer nur 1,23 % erhalten. Ein Jamaica-Ingwer gab 1,072 %[4]) und ein Kotschin-Ingwer 1,5 %[5]) Ausbeute.

[1]) Mitteilungen aus dem Biologisch-Landwirtschaftlichen Institut Amani. 2. Juli 1904. Nr. 28. Sonderabdruck aus der „Usambara-Post".

[2]) Rao, Sudborough u. Watson, Journ. Indian Inst. of Sc. 8 A (1925), 151.

[3]) Bull. Imp. Inst. **24** (1926), 649.

[4]) H. Haensel, Pharm. Ztg. **48** (1903), 58.

[5]) Derselbe, Apotheker-Ztg. **20** (1905), 396.

Eigenschaften. Ingweröl hat den aromatischen, nicht sehr kräftigen, aber anhaftenden Geruch des Ingwers, ohne jedoch seinen scharfen Geschmack zu besitzen. Es ist von grünlichgelber Farbe und etwas dickflüssig. d_{15° 0,877 bis 0,886, es sind jedoch auch einzelne leichtere und schwerere Öle beobachtet worden; α_D −26 bis −50°, es scheinen aber auch niedrigere Drehungen vorzukommen[1]); n_{D20° 1,489 bis 1,494; S. Z. bis 2; E. Z. 0 bis 15; E. Z. nach Actlg. 24 bis 50. Ingweröl ist sehr schwer löslich in Alkohol; von 95 %igem sind bis 7 Vol. erforderlich, dabei ist die Lösung nicht immer klar; in 90 %igem Alkohol sind die Öle manchmal überhaupt nicht vollständig löslich.

Abweichend verhielt sich ein Destillat aus japanischer Wurzel; es hatte das hohe spez. Gewicht 0,894 und war im Gegensatz zu der sonst beobachteten Linksdrehung rechtsdrehend, α_D +9° 40′; es löste sich schon in 2 Vol. 90 %igen Alkohols auf und gab keine Phellandrenreaktion.

Übrigens besaß ein anderes in Japan dargestelltes Ingweröl[2]) keine anderen Eigenschaften als die gewöhnlichen Öle. d_{15° 0,883; α_D −26° 52′. Mit Natriumnitrit und Eisessig gab es eine deutliche Phellandrenreaktion.

Auch in Buitenzorg[3]) ist einmal ein rechtsdrehendes Öl beobachtet worden. Ein anderes dort gewonnenes Öl[4]) verhielt sich wegen der hohen Dichte — 0,908 bei 28° — ebenfalls anormal.

Ein auf den Philippinen destilliertes und in einer Ausbeute von 0,072 % (wahrscheinlich aus frischer Wurzel) erhaltenes Öl zeigte, wie R. F. Bacon[5]) mitteilt, folgende Eigenschaften: $d_{30^\circ}^{30^\circ}$ 0,8850, α_{D30° 5,9° (+?), n_{D30° 1,4830, V. Z. 14. Das hellgelbe Öl löste sich in der zweifachen Menge 90 %igen Alkohols u. m.

Ein von den Seychellen stammendes Ingweröl war hellgelblichbraun, im Aroma sehr gut und hatte die Konstanten: d_{15° 0,905, α_D −22,4°, n_{D20° 1,494, löslich in 3 Vol. 95 %igen Alkohols, bei weiterer Verdünnung leichte Trübung, S. Z. 1,5, E. Z. 22,5.

Zusammensetzung[6]). In den niedrigst siedenden Anteilen des Ingweröls finden sich Terpene. Die Fraktion vom Sdp. 155 bis 165° hat ein dem Öl selbst entgegengesetztes Drehungsvermögen

[1]) Ein Öl aus alter, länger gelagerter Wurzel hatte: d_{15° 0,8924, α_D −16° 58′.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1893**, 46.

[3]) Jaarb. dep. landb. in Ned.-Indië, Batavia **1912**, 57.

[4]) Ebenda **1911**, 48.

[5]) Philippine Journ. of Sc. **5** (1910), A, 259.

[6]) Die älteren Untersuchungen des Ingweröls brachten keine Aufklärungen über die Zusammensetzung. Papousek, Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien **9** (1852), 315; Liebigs Annalen **84** (1852), 352. — J. C. Thresh, Pharmaceutical Journ. III. **12** (1881), 243.

(+ 63° 13′) und besteht aus d-Camphen[1]) (Isoborneol, Smp. 212°, Bromalverbindung, Smp. 71°). Das um 170° siedende Destillat enthält β-Phellandren[1]) (Nitrit, Smp. 102°).

Nicht unwesentlich für das Aroma des Öls sind drei von Schimmel & Co.[2]) nachgewiesene sauerstoffhaltige Bestandteile, nämlich Cineol (Jodolverbindung, Smp. 112°), Citral (Citryl-β-naphthocinchoninsäure, Smp. 179°) und Borneol (Smp. 204°, Bornylphthalestersäure, Smp. 164°).

Außerdem ist noch ein anderer Alkohol zugegen — vielleicht Geraniol —, der noch nicht charakterisiert werden konnte.

Den Hauptbestandteil des Ingweröls bildet ein Sesquiterpen, das zuerst von Thresh beobachtet worden war, und das von H. v. Soden und W. Rojahn[3]) Zingiberen getauft wurde. Seine Eigenschaften, Verbindungen und Konstitution sind im I. Band, S. 374 beschrieben.

Im Vorlauf des Öls ist ein Aldehyd enthalten, von dem F. D. Dodge[4]) vermutet, daß er mit Decylaldehyd identisch ist. Die Schmelzpunkte der von ihm dargestellten Derivate stimmen aber nicht ganz mit denen des Decylaldehyds (s. Bd. I, S. 507) überein. Dodge fand für den nach Orangen riechenden Aldehyd: d_{15° 0,828, α_D + 0, Oxim, Smp. 63°, Semicarbazon, Smp. 98°. Vielleicht lag ein Gemisch mit Nonylaldehyd vor, dessen Vorhandensein von B. T. Brooks[5]) behauptet wird.

Dieser ermittelte bei der Untersuchung eines von Terpenen und Sesquiterpenen befreiten Ingweröls neben Citral, Methylheptenon, Nonylaldehyd, Linalool, d-Borneol, Acetaten, Caprylaten und einem Phenol (vielleicht Chavicol) einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, der dem Ingweröl den milden charakteristischen Geruch verleiht, und dem er den Namen Zingiberol gegeben hat. Er isolierte aus 150 g terpen- und sesquiterpenfreiem Ingweröl 24 g Zingiberol vom Sdp. 154 bis 157° (14,5 mm). Beim Erhitzen spaltet der Alkohol Wasser ab unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{15}H_{24}$ vom Sdp. 255

---

[1]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 18.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 34.

[3]) Pharm. Ztg. 45 (1900), 414.

[4]) 8th International Congress of Applied Chemistry, Washington and New York, 1912. Bd. VI, S. 77.

[5]) Journ. Americ. chem. Soc. 38 (1916), 430.

bis 257°, des Zingiberens[1]) oder Isozingiberens, aus dem mit Salzsäuregas in eisessigsaurer Lösung Isozingiberendihydrochlorid (Smp. 169°) entsteht. Das Zingiberol liefert bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffgas Isozingiberendihydrochlorid (Smp. 169°) resp. Isozingiberendihydrobromid (Smp. 176°).

249. Öl von Zingiber nigrum.

Die Früchte von *Zingiber nigrum* Gaertn., einer indischen, in Japan und China als Magenmittel verwendeten Pflanze, enthalten nach T. Kariyone und Y. Matsushima[2]) 0,7 % eines ätherischen Öls mit den Konstanten: $d_{25°}^{25°}$ 0,9579, S. Z. 2,94, V. Z. 16,83, V. Z. nach Actlg. 55,93; nach einmaliger Rektifizierung im Vakuum $d_{25°}^{25°}$ 0,9133, $[\alpha]_{D26°}$ + 13,14°. Aus dem Öl isolierte man 1. ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Sdp. 173 bis 176°; $d_{4°}^{23°}$ 0,8564; $[\alpha]_{D22°}$ + 1,26°; $n_{D23°}$ 1,48612; Mol.-Refr. 45,64 [ber. 45,24 für $/_2$]), 2. ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Sdp. 139 bis 142° [13 mm]; $d_{4°}^{24°}$ 0,9233; $[\alpha]_{D30°}$ + 16,35°; $n_{D24°}$ 1,50594; Mol.-Refr. 65,726 [ber. 66,135 für $/_2$]). Bei der katalytischen Hydrierung des Sesquiterpens wurde ein Tetrahydroderivat (Sdp. 139° [15 mm]) erhalten. Anscheinend war in dem Öl auch ein Sesquiterpenalkohol enthalten.

250. Beu-Riengöl.

Aus den Blättern einer in Ha-Giang (Tongkin) vorkommenden Zingiberacee, einer *Alpinia*- oder *Zingiber*-Art, erhält man durch Destillation ein angenehm nach chinesischem Tee riechendes Öl, das unter dem Namen „Beu-Riengöl" in den Handel kommt. Einer Untersuchung von H. Gattefossé[3]) zufolge hatte das Produkt folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,902, α + 8° 8′, $n_{D20°}$ 1,4884, Gehalt an freier Säure 0,19 %, E. Z. 10,92, Estergehalt 3,78 %, E. Z. nach Actlg. 123,57, freier Alkohol 33,79 %, löslich in 1 Vol. 87 %igen Alkohols.

---

[1]) Anm. während der Korrektur. Es sei hier verwiesen auf die Arbeit von Kishori Lal Moudgill, Journ. Indian chem. Soc. 5 (1928), 251; Chem. Zentralbl. 1928, II. 1448.

[2]) Journ. pharm. Soc. of Japan 1927, 96; Chem. Zentralbl. 1927, II. 2405.

[3]) Parfum. moderne 15 (1922), 90.

251. Öl von Gastrochilus pandurata.

Das Rhizom von *Gastrochilus pandurata* Ridl.[1]) wird nach Mitteilungen von A. J. Ultée in Salatiga auf Java von den Eingeborenen als Medikament und Gewürz gebraucht und führt den Namen *„temu-kuntji"*. Bei der Destillation gibt es 0,06 bis 0,37 % eines fast farblosen Öls, das im Geruch große Ähnlichkeit mit Estragon- und Basilicumöl hat. d_{15° 0,864 bis 0,8746; $\alpha_D + 10° 24'$; n_{D20° 1,48957; S. Z. 0; E. Z. 17,3; unvollkommen löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, mit 90 %igem Alkohol ist das Öl klar mischbar.

Es enthält nach Ultée[2]) in der bei 754 mm zwischen 168 und 169° siedenden Fraktion ein olefinisches Terpen vom Geruch des Hydromyrcens. Ein festes Bromid konnte nicht erhalten werden. Nachgewiesen wurden Methylcinnamat, Cineol und Campher. (Wie diese Verbindungen gekennzeichnet wurden, ist aus dem Referat im Chemischen Zentralblatt nicht zu ersehen.)

252. Malabar- oder Ceylon-Malabar-Cardamomenöl.

Oleum Cardamomi. — Essence de Cardamome. — Oil of Cardamom.

Herkunft und Gewinnung. Die offizinellen Malabar-Cardamomen von *Elettaria cardamomum* Maton (var. *α minor*) wurden bis zum Anfang dieses Jahrhunderts nur selten zur Gewinnung des ätherischen Öls benutzt.

Jetzt wird diese Sorte, die früher nur von der Malabarküste kam, auch auf Ceylon kultiviert und im Handel als Ceylon-Malabar-Cardamomen bezeichnet. Exportiert werden teils die ganzen Früchte, teils die Samen, letztere als „Ceylon cardamom seeds". Die Malabar-Cardamomen geben bei der Destillation eine Ölausbeute von 3,5 bis über 7 %. Zu bemerken ist, daß das Ceylon-Cardamomenöl des Handels jetzt ausschließlich aus den Ceylon-Malabar-Cardamomen hergestellt wird[3]).

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 138.

[2]) Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. en natk. Afd. **36** (1927), 1262; Chem. Zentralbl. **1928**, I. 2018.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1901**, 13 und Oktober **1910**, 29.

Kultur[1]). Die Cardamomenfrüchte werden, sowohl von den wild- oder halbwildwachsenden, als auch von kultivierten Pflanzen gewonnen. In den schattenreichen Waldgegenden von Canara, Kotschin und Travancur wächst die Cardamomenpflanze in Höhenlagen von 2500 bis 5000 Fuß. Sie gedeiht am besten in einem feuchten, fetten, lehmigen Boden in geschützter Lage. Diese Bedingungen werden sowohl in den Betel- und Pfefferpflanzungen von Maisur und Canara, wie in den Cardamomengärten Ceylons erfüllt.

Im Coorg-Walddistrikt (Maisur) werden im Februar oder März Cardamomengärten angelegt, einfach dadurch, daß der Wald abgeholzt wird, wobei zwischen den einzelnen Gärten ein 20 bis 30 Yards breiter Waldstreifen unberührt bleibt. Vom fünften Jahre an kann geerntet werden, und nach weiteren sieben Jahren fangen die Pflanzen an zu kränkeln. Die Anpflanzung bleibt nun noch acht Jahre ertragsfähig und muß dann von neuem angelegt werden.

Viel rationeller verfährt man in Ceylon. Am meisten werden die Cardamomen angebaut in Matala, Medamahanwara und Hewahata. Von dem zur Anpflanzung bestimmten Boden wird das Unterholz entfernt, worauf Löcher gegraben werden, die 1,5 bis 2 Fuß weit, 12 bis 15 Zoll tief und 7 Fuß voneinander entfernt sind, während der Abstand zwischen den einzelnen Reihen gleichfalls 7 Fuß beträgt. Die Wurzelstöcke dürfen nicht zu tief gepflanzt werden, da sie sonst leicht faulen. In letzter Zeit werden die Cardamomenpflanzen immer mehr aus Samen gezogen, und zwar wird die Maisur-Varietät am häufigsten durch Sämlinge fortgepflanzt. In Ceylon tragen die Cardamomenpflanzen fast das ganze Jahr hindurch Blüten; die Ernte fängt Ende August an und dauert bis April. Die Früchte werden vorsichtig an der Sonne oder bei regnerischem Wetter auf künstlichem Wege getrocknet. In Maschinen werden sie von den Blütenstielen und Blütenresten befreit, sodann sortiert und manchmal sogar mit Schwefeldämpfen behandelt.

Ausgeführt[2]) wurden aus Ceylon in den Jahren 1912 und 1913 etwa 200000 kg, 1920 und 1921 190000 bis 220000 kg, 1926 140000 kg.

Gegenwärtig werden auf Ceylon gegen 7000 acres mit Cardamomen bebaut, und zwar in den gebirgigen Distrikten nordöstlich von Kandy in Höhen von 3000 bis 4000 Fuß[3]). Neben der Malabar-Varietät *(Elettaria cardamomum* var. *α minor)* mit hängenden Infloreszenzen und auf der Unterseite schwach behaarten Blättern findet man dort vor allem die robustere Maisur-

[1]) Nach Chemist and Druggist **80** (1912), 367. Vgl. auch Flückiger, Pharmakognosie III. Aufl., Berlin 1891, S. 898; G. Watt, The commercial products of India. London 1908, p. 514; Oil Paint and Drug Reporter **76** (1909), Nr. 12, S. 28 D; Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 26.

[2]) Chem. Industrie **51** (1928), 288. — Über Kultur und Ausfuhr von Cardamomen in den Jahren 1913 bis 1919 siehe Handbook of commercial Information for India. Calcutta 1919, S. 275.

[3]) Pharmaceutical Journ. **113** (1924), 404.

Varietät *(Elettaria cardamomum* var. *robusta)*[1]) mit fast aufrechtstehenden Blütenständen und glatten Blättern.

Ein großer Markt für diese Droge ist Kalkutta; der jährliche Verbrauch in Indien und Burma wird auf etwa 450000 kg geschätzt.

Eigenschaften. Angenehm gewürzhaft riechende Flüssigkeit. d_{15° 0,923 bis 0,941; $\alpha_D + 24$ bis $+41°$; n_{D20° 1,462 bis 1,467; S. Z. bis 4,0; E. Z. 92 bis 150; löslich in 2 bis 5 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr.

Aus der ebenfalls auf Ceylon kultivierten Varietät, die als Ceylon-Maisur-Cardamom bezeichnet wird, erhielt E. J. Parry[2]) bei der Destillation 2,6 % Öl, das im Geruch von dem Malabaröl kaum zu unterscheiden war. Es hatte die Konstanten: $d_{15,5^\circ}$ 0,9418, $\alpha_D + 46° 39'$.

Die von K. L. Moudgill[3]) aus der Malabar-Varietät (Ausbeute aus Samen 8,4 %) und der Maisur-Varietät (Ausbeute aus Samen 7,3 %) erhaltenen Öle (beide aus Travancur) blieben in ihren Eigenschaften innerhalb der normalen Grenzen.

Ein von demselben Autor aus der „wilden Varietät" in einer Ausbeute von 6,4 % dargestelltes Öl zeichnete sich durch eine besonders hohe Esterzahl vor den beiden anderen aus. $d_{40}^{30^\circ}$ 0,9320; $\alpha_{D30^\circ} + 35,0°$; n_{D30° 1,4620; S. Z. 1,3; E. Z. 186; löslich in 1,1 Vol. 70 %igen Alkohols.

B. S. Rao, J. J. Sudborough und H. E. Watson[4]) gewannen durch Wasserdampfdestillation der Samen von *Elettaria cardamomum* Maton var. *α minor* (meist aus Maisur) mit einer Ausbeute von durchschnittlich 6 % ätherisches Öl, dessen Konstanten sich zwischen folgenden Grenzen bewegten: d_{15° 0,9264 bis 0,9349, $\alpha_{D25^\circ} + 15,1°$ bis $+ 44,0°$, n_{D25° 1,4603 bis 1,4613, S. Z. 0,36 bis 1,3, V. Z. 96,5 bis 156,4.

Zusammensetzung. In einem alten Malabar-Cardamomenöl fanden Dumas und Péligot[5]) prismatische, aus Terpinhydrat bestehende Kristalle. Diese verdankten zweifelsohne dem später in dem Öle nachgewiesenen Terpineol ihre Entstehung. Die hohe Verseifungszahl des Öls wird nach Schimmel & Co.[6]) durch Terpinylacetat bedingt. Die Analyse des Silbersalzes der aus der Verseifungslauge gewonnenen Säure stimmte auf essig-

---

[1]) Es sei wegen der sehr verwickelten botanischen und pharmakognostischen Verhältnisse auf Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. II, S. 1071 bis 1089, verwiesen.

[2]) Pharmaceutical Journ. **63** (1899), 105.

[3]) Journ. Soc. chem. Ind. **43** (1924), T. 137.

[4]) Journ. Indian Inst. of Sc. 8 A. (1925), 155.

[5]) Annal. de Chim. et Phys. II. **57** (1834), 335.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1897**, 9. — Wallach, Liebigs Annalen **360** (1908), 90.

saures Silber. Aus dem verseiften Öle wurde durch fraktionierte Destillation im Vakuum (150 bis 164° bei 14 mm) kristallisiertes d-α-Terpineol gewonnen; Smp. 35 bis 37°; α_D + 81° 37′ (im überschmolzenen Zustande). Zur Identifizierung des Terpineols wurden dargestellt: das Dipentendijodhydrat (Smp. 78 bis 79°), das Terpinylphenylurethan (Smp. 112 bis 113°), ebenfalls optisch aktiv ($[\alpha]_D$ in 10 %iger alkoholischer Lösung + 33° 58′ bei 20°), und das Terpineolnitrosochlorid. Aus diesem entstand ein Piperidid, dessen Schmelzpunkt bei 151 bis 152° lag, also um 8° niedriger als der des inaktiven Terpineolnitrolpiperidids. In der niedrigst siedenden Fraktion wurde Cineol gefunden und durch das bei 112 bis 113° schmelzende Cineoljodol nachgewiesen.

Terpinen enthält das Malabar-Cardamomenöl nicht, wohl aber nach E. J. Parry[1]) Limonen.

Die von Moudgill[2]) untersuchten, unter Eigenschaften erwähnten Öle, enthielten Borneol (Smp. 198°), Terpineol, Cineol, vielleicht Sabinen, ferner Ester der Essigsäure und einer nach Cuminaldehyd riechenden Säure vom Molekulargewicht 182 (?).

Verfälschung. Über eine Verfälschung des Cardamomenöls mit Cineol und Sandelholzöl berichten Schimmel & Co.[3]).

253. Öl aus langen Ceylon-Cardamomen.

Herkunft und Gewinnung. Das Cardamomenöl des Handels wurde bis Ende des vorigen Jahrhunderts nicht von den offizinellen Malabar-Cardamomen von *Elettaria cardamomum* Maton gewonnen, sondern von den langen Ceylon-Cardamomen, einer Abart der zuerst genannten, die von Flückiger[4]) als *Elettaria cardamomum* var. β bezeichnet wird. Früher hielt man sie für eine besondere Spezies, die den Namen *Elettaria major* Smith führte. Diese Cardamomen wachsen in den Wäldern der inneren und südlichen Provinzen Ceylons wild, werden aber auch auf der Insel kultiviert.

Zur Destillation verwendet man die Früchte im gemahlenen Zustande und erhält daraus 4 bis 6 % Öl. Bei einer Destillation der Samen und Schalen für sich gaben jene 4, diese 0,2 % Öl.

---

[1]) Pharmaceutical Journ. **63** (1899), 105.
[2]) Journ. Soc. chem. Ind. **43** (1924), T. 137.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 13.
[4]) Pharmacographia, II. Aufl., S. 644.

Eigenschaften. Das Öl der langen Ceylon-Cardamomen ist hellgelb, etwas dickflüssig, hat den starken, aromatischen Geruch der Cardamomen und einen angenehmen, kühlenden Geschmack. Das spez. Gewicht liegt zwischen 0,895 und 0,906; $\alpha_D + 12$ bis $+ 15°$; V. Z. 25 bis 70. Das Öl löst sich in 1 bis 2 und mehr Vol. 80%igen Alkohols klar auf; mit 70%igem Alkohol gibt es trübe Mischungen.

Das obenerwähnte Öl der Samen hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,908, $\alpha_D + 13° 14'$, das der Schalen: $d_{15°}$ 0,908, $\alpha_D + 9° 48'$.

Ein „wildes Cardamomenöl", das ausdrücklich als von *Elettaria cardamomum* var. *β major* Smith stammend bezeichnet wird, hatte nach C. E. Sage[1]) die Konstanten: $d_{15,5°}$ 0,909, $\alpha_{D20°} + 16,5°$, $n_{D25°}$ 1,474, S. Z. 1,1, E. Z. 12,0, löslich in 1 bis 2,5 Vol. 70%igen Alkohols.

Zusammensetzung. Eine außerordentlich sorgfältig ausgeführte Untersuchung des Öls von E. Weber[2]) führte zur Entdeckung des bis dahin unbekannten Terpens Terpinen sowie eines isomeren Terpineols.

Die niedrigst siedenden Anteile bestehen nach Wallach[3]) aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen, aus denen sich eine von 165 bis 167° siedende Fraktion (d 0,846) herausarbeiten ließ, die mit Salzsäure das bei 52° schmelzende Terpinendichlorhydrat lieferte. Das dieser Verbindung zugrunde liegende Terpen war Sabinen, da es sich durch Oxydation in Sabinensäure vom Smp. 56 bis 57° überführen ließ.

Als Weber in die von 170 bis 178° siedende Fraktion Salzsäure einleitete, entstand das bei 52° schmelzende Dichlorhydrat des Terpinens, $C_{10}H_{16}2HCl$. Das bei 155° schmelzende Terpinennitrosit bildete sich bei der entsprechenden Behandlung der von 178 bis 182° siedenden Anteile.

Aus der Fraktion vom Sdp. 205 bis 220° erhielt Weber mit Salzsäure ein bei 52° schmelzendes Hydrochlorid und durch Schütteln mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure ein Hydrojodid

---

[1]) Perfum. Record **15** (1924), 160.

[2]) Liebigs Annalen **238** (1887), 98.

[3]) Liebigs Annalen **350** (1906), 168. — Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1907**, Sitzung vom 20. Juli.

vom Smp. 76°. Er glaubte deshalb zunächst, das damals allein bekannte α-Terpineol in Händen zu haben; Dipententetrabromid und das Phenylterpinylurethan konnte er trotz wiederholter Versuche nicht darstellen. Wie Wallach später feststellte, ist im Cardamomenöl nicht das gewöhnliche α-Terpineol, sondern das isomere Terpinenol-4 (s. Bd. I, S. 462) enthalten, das er außer durch die oben erwähnten Verbindungen noch durch das bei 59° schmelzende Dihydrobromid sowie durch das bei der Oxydation entstehende Glycerin $C_{10}H_{17}(OH)_3$ vom Smp. 128 bis 129° charakterisierte.

Während der Destillation wurde Abspaltung von Wasser, sowie von Ameisen- und Essigsäure beobachtet, was auf Ester des Terpinenols schließen läßt, deren Menge nicht ganz unbedeutend ist und, wie aus den Verseifungszahlen hervorgeht (vgl. Eigenschaften), etwa 8 bis 24% beträgt.

Aus dem Destillationsrückstand schied sich ein fester Körper ab, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol silberweiße, glänzende, leichte Blättchen vom Smp. 60 bis 61° bildete.

254. Siam-Cardamomenöl.

Herkunft. Die Samen der Siam-Cardamomen von *Amomum cardamomum* L. tauchen von Zeit zu Zeit auf dem Londoner Markt auf, wo sie wegen ihres campherartigen Geruchs als „Camphor seeds" bezeichnet werden. Bei der Destillation erhielten Schimmel & Co.[1]) 2,4% Öl.

Eigenschaften. Dieses Öl bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine halbfeste, nach Campher und Borneol riechende Masse. Um die kristallinischen Abscheidungen wieder in Lösung zu bringen, mußte man das Öl auf 42° erwärmen, bei welcher Temperatur das spez. Gewicht 0,905 und der Drehungswinkel +38° 4′ betrug.

Die V. Z. war 18,8 und nach Actlg. 77,2 (entsprechend 22,5% Borneol im ursprünglichen Öl). Löslich ist das Öl in 1,2 Vol. 80%igen Alkohols.

An einem Öl von *Amomum cardamomum* sind in Buitenzorg[2]) folgende Daten festgestellt worden: $d_{26°}$ 0,909, α_D −0° 20′, S. Z. 0,8, V. Z. 14. Das Öl enthielt 12% Cineol (Resorcinmethode).

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1897, 3.

[2]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1911, 48.

Zusammensetzung. Zur Trennung des Stearoptens wurde das Öl in Eis gestellt und mit der Zentrifuge abgeschleudert, wobei 800 g Öl 100 g Kristalle ergaben, die in heißem Petroläther gelöst wurden. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten etwa 40 g fast reines Borneol ab, das nach der Reinigung (Überführen in den Benzoylester) bei 204° schmolz und in 10 %iger alkoholischer Lösung das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_{D20°} + 42° 55'$ zeigte.

Die Petroläthermutterlauge hinterließ beim Verdunsten eine krümelige Masse, die nach dem Umkristallisieren aus 80 %igem Alkohol bei 176 bis 178° schmolz und alle Eigenschaften des Camphers (Oxim, Smp. 118°) besaß. $[\alpha]_D$ in alkoholischer Lösung $+ 35° 17'$ bei 20°.

Die kristallinischen Abscheidungen des Siam-Cardamomenöls[1]) bestehen demnach aus einem Gemenge von d-Borneol und d-Campher, und zwar sind beide Körper zu annähernd gleichen Teilen vorhanden.

255. Öl von Amomum mala.

Herkunft. Die zerkleinerten Früchte (Samen und Schale) von *Amomum mala* K. Schum., einer in den Wäldern des ehemaligen Deutschostafrikas sehr verbreiteten Zingiberacee, sind im Biologisch-landwirtschaftlichen Institut in Amani destilliert worden[2]). Hierbei wurden 0,76 % eines bräunlichgelben Öls erhalten.

Eigenschaften und Zusammensetzung. $d_{15°}$ 0,9016; $\alpha_D - 10° 54'$; S. Z. 3,5; E. Z. 1,7; E. Z. nach Actlg. 67,05; trübe löslich in 1 bis 1,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

Das Öl destillierte bei 7 mm zwischen 51° und 100° über. Wie die Untersuchung ergab, enthält es ziemlich viel Cineol (Smp. der Jodolverbindung 112°) und auch Terpineol.

256. Paradieskörneröl.

Herkunft. Die Samen der an der Küste des tropischen Westafrikas einheimischen Zingiberacee *Amomum melegueta* Roscoe

[1]) Von dem Öl aus Siam-Cardamomen und nicht aus dem der Ceylon-Cardamomen rührte wahrscheinlich der Campher her, den Flückiger in der Pharmacographia II. Aufl. auf S. 647 erwähnt.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 85.

(*Aframomum melegueta* K. Schum.) wurden früher vielfach als Gewürz verwendet und waren in den Apotheken als *Grana Paradisi, Semina Cardamomi majoris* oder *Piper melegueta* bekannt. Die Pflanze ist vom Kongo bis zur Sierra Leone verbreitet, und ein Teil dieses Küstengebiets führt nach der Droge den Namen Pfeffer- oder Melegueta-Küste. Bei der Destillation der Paradieskörner wurden bei einem Laboratoriumsversuch 0,3 %[1]), bei Darstellung in größerem Maßstabe 0,5[2]) bis 0,75 % Öl[3]) erhalten.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Das Paradieskörneröl ist eine gelbliche Flüssigkeit von gewürzhaftem, aber wenig charakteristischem Geruch. d_{15° 0,894[4]); α_D — 3° 58′. Das Öl beginnt bei 236° zu sieden, die Hauptmenge geht von 257 bis 258° über. Die Elementaranalyse dieser Fraktion stimmte auf $C_{20}H_{32}O$ (?).

Ein von Schimmel & Co.[2]) destilliertes Öl war von hellbrauner Farbe und eigenartigem, schwer zu beschreibendem Geruch. d_{15° 0,8970; α_D — 3° 10′; n_{D20° 1,49116; S. Z. 2,7; E. Z. 41,2; E. Z. nach Actlg. 63,9. Es löste sich nicht in 90 %igem Alkohol, war aber mit 95 %igem Alkohol zunächst klar mischbar, doch trat auch hier von 1 Vol. ab Trübung ein, die zwar bei weiterem Zusatz von Lösungsmittel abnahm, jedoch nicht ganz verschwand. Mit 3 %iger Natronlauge reagierten etwa 16 % des Öls. Über die Natur der absorbierten Ölanteile konnte aus Mangel an Untersuchungsmaterial nichts festgestellt werden; dem Geruch nach zu urteilen, handelte es sich dabei um Phenole, unter denen auch Eugenol vertreten ist.

257. Bengal-Cardamomenöl.

Herkunft. Die Bengal-Cardamomen von *Amomum aromaticum* Roxb.[5]) geben bei der Destillation 1,12 % ätherisches Öl.

[1]) Flückiger and Hanbury, Pharmacographia II. Aufl., S. 653.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 38.

[3]) Ebenda Oktober 1897, 10.

[4]) Bei Flückiger *(loc. cit.)* wird das spez. Gewicht 0,825 angegeben, was wohl auf einem Druckfehler beruhen dürfte.

[5]) Die Bengal-Cardamomen stammen nach E. M. Holmes von *Amomum aromaticum* Roxb. und nicht, wie Flückiger in der Pharmacographia angibt, von *Amomum subulatum* Roxb.

Eigenschaften. Bengal-Cardamomenöl[1]) ist hellgelb gefärbt, besitzt einen ausgesprochenen Geruch nach Cineol und hat das spez. Gewicht 0,920 bei 15°; α_D — 12° 41′. In einem und mehreren Vol. 80 %igen Alkohols ist es klar löslich.

Bei der Destillation geht bis 220° die Hauptmenge über, während im Kolben ein verhältnismäßig großer Rückstand bleibt.

Zusammensetzung. Der einzige bekannte Bestandteil des Öls ist Cineol. Seine Gegenwart wurde durch Darstellung des Bromwasserstoffadditionsprodukts, Abscheidung des reinen, bei 175 bis 176° siedenden Cineols vom spez. Gewicht 0,924 und Überführung dieses in Cineolsäure (Smp. 197°) nachgewiesen.

Da dem Bengal-Cardamomenöl der charakteristische Cardamomengeruch fehlt, kann es nicht die Stelle des Malabar-Cardamomenöls vertreten und ist deshalb praktisch ohne Bedeutung.

258. Öl von Aframomum angustifolium.

Aframomum angustifolium K. Schum.[2]) ist eine im ehemaligen Deutsch-Ostafrika heimische Cardamomenart, die auch auf Madagaskar und den Seychellen vorkommt. Aus dem Samen dieser Pflanze, die ihnen aus Usambara zugeschickt worden waren, erhielten Schimmel & Co.[3]) bei der Destillation 4,5 % farbloses Öl mit folgenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9017, α_D — 16° 50′, $n_{D20°}$ 1,46911, S. Z. 0,4, E. Z. 4,2, löslich in 6 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

Im Geruch kann das Öl mit dem Malabar-Cardamomenöl nicht konkurrieren, denn es erinnert wegen seines starken Cineolgehaltes mehr an Cajeputöl. Die damals zur Verfügung stehende Ölmenge war so klein, daß über die Zusammensetzung nichts Genaueres festgestellt werden konnte.

259. Kamerun-Cardamomenöl.

Als Kamerun-Cardamomen scheinen die Früchte mehrerer nahe verwandter *Aframomum*-Arten in den Handel gekommen

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, 48.

[2]) Nach der Monographie von K. Schumann, *Zingiberaceae* (in Englers Pflanzenreich, Heft 20), sind Synonyma dieser Pflanze: *Amomum angustifolium* Sonnerat, *A. madagascariense* Lam., *A. nemorosum* Boj., *A. sansibaricum* Werth. Diese Nomenklatur stimmt nicht ganz mit dem Index Kewensis überein, doch ist dieser für den vorliegenden Fall nicht mehr maßgebend.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 132.

zu sein. Sadebecks[1]) (Kulturgewächse der deutschen Kolonien, Jena 1899, S. 171) Angabe, daß die Stammpflanze der Kamerun-Cardamomen *Amomum angustifolium* Sonnerat sei, trifft nicht zu. Dasselbe gilt von einer im Pharmaceutical Journal (III. **2** [1872], 642) enthaltenen Notiz von D. Hanbury über Cardamomen des tropischen Westafrikas, wonach *Amomum Daniellii* Hook. f. und *A. angustifolium* Sonnerat identisch sein sollen.

Nach der Monographie der *Zingiberaceae* von K. Schumann (Englers Pflanzenreich Heft 20) wurde die früher als *Amomum angustifolium* Bak. vereinigte Art in *Aframomum Daniellii* K. Schum. (*Amomum Daniellii* Hook. f.) und *Aframomum Hanburyi* K. Schum. getrennt.

Zu der ersteren Art gehören die von Schimmel & Co. destillierten Kamerun-Cardamomen, während sich die von H. Haensel zur Ölgewinnung benutzten und von W. Busse (Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt **14** [1898], 139) beschriebenen Kamerun-Cardamomen wahrscheinlich von *Aframomum Hanburyi* ableiten.

Kamerun-Cardamomenöl von Schimmel & Co.[2]). Ausbeute 2,33 %; $d_{15°}$ 0,907; α_D — 20° 34′. Löslich in 7 bis 8 Vol. 80 %igen Alkohols. Es enthält Cineol (Jodol-Reaktion).

Kamerun-Cardamomenöl von H. Haensel[3]). Ausbeute 1,6 %; $d_{15°}$ 0,9071; α_D — 23,5° $n_{D25°}$ 1,4675.

260. Korarima-Cardamomenöl.

Die Korarima-Cardamomen, früher als *Cardamomum majus* bezeichnet, haben die Größe und Gestalt einer kleinen Feige; sie kommen aus den südlich von Abessinien gelegenen Ländern, gelangen aber selten in den europäischen Handel. Die Stammpflanze dieser Cardamomensorte ist *Amomum korarima* Pereira. Von ihr sind bisher nur Samen und Früchte bekannt. Ob eine besondere Spezies hier gerechtfertigt ist, oder ob die Früchte zu einer bereits anderweitig beschriebenen Art von *Aframomum* gehören, ist noch ungewiß[4]).

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 133.

[2]) Ebenda Oktober **1897**, 10.

[3]) W. Busse, *loc. cit.*

[4]) Vgl. K. Schumann, *Zingiberaceae* in Englers Pflanzenreich, Heft 20.

Das Öl der Früchte ist zuerst in Jahre 1877 von Schimmel & Co.[1]) destilliert und in einer Ausbeute von 2,13 % erhalten worden.

H. Haensel[2]) erhielt bei der Destillation 1,72 % Öl; $d_{15°}$ 0,903; α_D — 6,82°; V. Z. 50; V. Z. nach Actlg. 107; löslich in 1 Vol. 80 %igen und in 17 Vol. 70 %igen Alkohols.

Für ein in einer Ausbeute von 1,2 % destilliertes Öl gibt E. M. Holmes[3]) folgende Konstanten an: $d_{15°}$ 0,9038, α_D — 3°, S. Z. 3,6, E. Z. 22,1, löslich im halben Vol. 90 %igen Alkohols. Der Geruch ist von dem des gewöhnlichen Cardamomenöls verschieden, wodurch wohl die von Dymock vorgeschlagene Bezeichnung „Nutmeg cardamom" für die Korarima-Cardamomen zu erklären ist.

261. Öl von Amomum globosum.

Aus Indo-China stammende „wilde" Cardamomen, als deren Stammpflanze *Amomum globosum* Lour. ermittelt worden ist, lieferten bei der Destillation 4 % farbloses Öl[4]), dessen Untersuchung folgendes Resultat ergab: $d_{15°}$ 0,9455, α_D + 43° 54′, $n_{D20°}$ 1,47141, S. Z. 0,8, E. Z. 128,4, nicht löslich in 10 Vol. 70 %igen, löslich in 1 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols. In den Konstanten zeigt das Öl eine gewisse Ähnlichkeit mit dem aus „Ceylon cardamom seeds" (s. S. 443), im Geruch weicht es aber von diesem wesentlich ab und erinnert darin eher an Campheröl, so daß es als eigentliches Cardamomenöl nicht zu gebrauchen ist. Der ausgesprochene Camphergeruch läßt auf einen beträchtlichen Gehalt an Campher schließen.

262. Öl von Achasma walang.

Aus den Blättern, Wurzeln und Stengeln von *Achasma walang* Val. (*Amomum walang* Bl.), einer in Java *„Daong walang"* genannten Zingiberacee, sind in Buitenzorg[5]) Öle ge-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Januar **1878**, 8.
[2]) Pharm. Ztg. **50** (1905), 929; Chem. Zentralbl. **1905**, II. 1792.
[3]) Perfum. Record **5** (1914), 302.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 108.
[5]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1911**, 45.

wonnen worden, deren Eigenschaften in untenstehender Tabelle wiedergegeben sind:

	Öl der Blätter	Öl der Stengel	Öl der Wurzeln
Ausbeute[1]:	0,25 %	0,21 %	0,15 %
$d_{20°}$	0,850	0,860	0,856
α_D	— 0° 34′	— 0° 58′	— 0° 30′
S. Z.	10,1	26	18,9
V. Z.	70	75,6	70
V. Z. nach Actlg.	—	285,6	285,6
Aldehydgehalt (Sulfitmethode) . .	97 %	96 %	96 %

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck trat Zersetzung ein.

263. Cardamomenwurzelöl.

Aus Cardamomenwurzeln, die Schimmel & Co.[2]) aus Indo-China erhalten hatten und deren botanische Herkunft nicht festgestellt werden konnte, wurden bei der Destillation 0,64 % eines citronengelben Öls von eigentümlichem, gewürzigem Geruch erhalten, der mit dem des Samenöls keine Ähnlichkeit hatte. Seine Konstanten waren: $d_{15°}$ 0,9066, α_D — 32° 57′, $n_{D20°}$ 1,48151, S. Z. 3,7, E. Z. 87,9, E. Z. nach Actlg. 96,7. Das Öl löste sich in 0,5 Vol. 95 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz trat alsbald Trübung ein, die erst bei 4 Vol. Lösungsmittel wieder verschwand. Bei der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck (5 mm) wurden folgende Fraktionen erhalten: 1. bis 35° 5,4 %, α_D — 0° 10′, 2. 35 bis 40° 8,7 %, α_D — 0° 32′, 3. 40 bis 100° 5,4 %, α_D — 17° 5′, 4. 100 bis 110° 10,6 %, α_D — 31° 10′, 5. 110 bis 115° 44,2 %, α_D — 45°, 6. 115 bis 145° 6,4 %, α_D — 33° 14′, 7. Rückstand 19,3 %, α_D — 39° 15′.

Die Fraktionen 1 und 2 enthielten Cineol, das durch seine Doppelverbindung mit Resorcin identifiziert werden konnte. Aus den Fraktionen 4 und 5 ließ sich durch ein nochmaliges Frak-

[1]) de Jong, De aetherische Oliën leverende planten van Nederlandsch Oost-Indië en de bereiding van haar oliën. Berichten van de Afdeeling Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut Nr. 7.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1911, 104.

tionieren ein bei 5 mm zwischen 117 und 120° siedender Anteil abscheiden, der, in trockner ätherischer Lösung bei — 1·8° mit Salzsäuregas gesättigt, Bisabolentrichlorhydrat, $C_{15}H_{24} \cdot 3HCl$, (Smp. 79 bis 80°) lieferte.

Mit Natriumacetat und Eisessig wurde daraus ein Sesquiterpen abgespaltet, das nach zweimaligem Fraktionieren folgende Konstanten zeigte: Sdp. 265 bis 267° (757 mm), $d_{15°}$ 0,8748, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D20°}$ 1,49063. Mit Salzsäuregas gab dieser Kohlenwasserstoff wieder das Trichlorhydrat vom Smp. 79 bis 80°.

Der beim Destillieren des Cardamomenwurzelöls verbliebene Rückstand wurde bei etwa 15° durch ausgeschiedenes Paraffin fest, dieses zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Smp. 62 bis 63°.

Im Cardamomenwurzelöl wurden somit Cineol, Bisabolen (als Hauptbestandteil) und ein Paraffin nachgewiesen.

Familie: ORCHIDACEAE.

264. Öl von Orchis militaris.

Crouzel[1]) erhielt durch Ausziehen von *Orchis militaris* L. mit Äther oder Alkohol eine kleine Menge Öl von gelblicher Farbe und lieblichem, kräftigem Geruch. Durch Wasserdampfdestillation ist das Öl nicht gewinnbar.

265. Vanilleöl.

Herkunft und Gewinnung. Von den Aromastoffen der Vanille ist das Vanillin, von dem gute Vanillesorten etwa 2 % enthalten, der wichtigste. Aber nicht nach dem Vanillingehalt allein läßt sich der Wert der Vanille beurteilen, vielmehr sind die das Vanillin begleitenden aromatischen Bestandteile für den Charakter des Vanillearomas von ebenso großer Bedeutung.

Zusammensetzung. W. Busse[2]) vermutet, daß in den Früchten einiger geringerer Vanillearten, den sogenannten Vanillons, sowie in denen der in Tahiti kultivierten *Vanilla planifolia* Andr. außer Vanillin noch Piperonal vorkomme, was aber nicht bewiesen worden ist.

[1]) Apotheker-Ztg. 16 (1901), 6.
[2]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 15 (1898 bis 1899), 107.

Um die in der Tahiti-Vanille außer Vanillin enthaltenen Aromastoffe kennenzulernen, stellte H. Walbaum[1]) das ätherische Extrakt aus 9,2 Kilo dieser Vanille dar und gewann aus ihm, nach Entfernung des Vanillins mit Natronlauge, durch Wasserdampfdestillation 7 g eines hellbraunen Öls von angenehmem, charakteristischem Geruch. Der Siedepunkt des Öls, das schwerer als Wasser war, lag zwischen 105 und 118° (6 mm). 6 g davon destillierten ungefähr bei dem Siedepunkt des Anisalkohols, 115 bis 118° (6 mm). Künstlicher Anisalkohol, aus Anisaldehyd dargestellt, zeigte bei 5 mm Druck den Siedepunkt 117 bis 118°. Die Fraktion 115 bis 118° des Vanilleöls enthielt neben Anisalkohol etwas Anisaldehyd, dessen Semicarbazon den Schmelzpunkt 204° besaß. Mit Phenylisocyanat lieferte die Fraktion ein Urethan vom Smp. 93°, das mit dem Urethan aus künstlichem Anisalkohol identisch war. Bei der Oxydation der Fraktion mit Permanganatlösung entstand Anissäure, Smp. 180°. Ferner wurde freie Anissäure in dem alkalischen Auszug des Extrakts nachgewiesen. Piperonal dagegen konnte nicht aufgefunden werden.

C. B. Gnadinger[2]) untersuchte die ätherischen Öle der Tahiti- und der Bourbon-Vanille. Im ersteren konnte er außer Vanillin in der Hauptsache Anisalkohol und etwas Anissäure nachweisen. Das durch Extraktion der zerkleinerten Bourbon-Vanille mit Chloroform erhaltene hellgelbe Öl ($d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 1,079; n_{D24° 1,4850; aus 59 kg Schoten 3 g) enthielt Zimtsäureester (Zimtsäure, Smp. 131°) und einen noch nicht identifizierten, angenehm riechenden Alkohol, aber keinen Anisalkohol. Anisalkohol läßt sich nach Gnadinger leicht durch die bei der Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure auftretende Rotfärbung nachweisen. Auf Grund dieser Reaktion arbeitete der Autor eine Methode aus, nach der eine Verfälschung von Bourbon- oder Mexiko-Vanilleextrakten mit Tahiti-Vanilleextrakten oder Vanillonextrakten[3]) leicht gefunden werden kann. Extrakte aus mexi-

---

[1]) Über das Vorkommen von Anisalkohol und Anisaldehyd in der Tahiti-Vanille. Wallach-Festschrift. Göttingen 1909. S. 649; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 140.

[2]) Journ. ind. eng. Chem. **17** (1925), 303.

[3]) Vanillons sind Schoten, die nicht von *Vanilla planifolia*, sondern von *Vanilla aromatica*, *Vanilla pompona* und anderen *Vanilla*-Arten stammen und sich meist durch ihren Geruch nach Heliotropin auszeichnen.

kanischer, südamerikanischer und javanischer Vanille gaben ebensowenig wie die Bourbonextrakte die Farbreaktion auf Anisalkohol, während Vanillonextrakte positiv reagierten.

Familie: SAURURACEAE.

266. Öl von Houttuynia cordata.

Durch Wasserdampfdestillation des Krautes von *Houttuynia cordata* Thunb., einer Pflanze, die in Japan unter dem Namen „*Dokudame*" bekannt ist, erhielt Y. Shinosaki[1]) 0,0049 % eines hellbraunen, etwas unangenehm riechenden ätherischen Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8744, $[\alpha]_D$ — 5°, $n_{D20°}$ 1,4685, S. Z. 16,65, V. Z. 28,40. Mittels Natriumbisulfit wurde Methyl-n-nonylketon (Semicarbazon, Smp. 122 bis 123°) isoliert. Wiederholte Destillation des rückständigen Öls lieferte vor allem die Fraktion: Sdp. 60 bis 61° (14 mm), 167 bis 168° (766 mm), die neben einem aliphatischen Terpen (wahrscheinlich Myrcen) geringe Mengen eines cyclischen Terpens enthielt. In dem Öl schien auch eine feste Säure anwesend zu sein.

Familie: PIPERACEAE.

267. Pfefferöl.

Oleum Piperis. — Essence de Poivre. — Oil of Black Pepper.

Herkunft. Die unreif gepflückten und getrockneten Beerenfrüchte des ursprünglich im südlichen Indien einheimischen Kletterstrauches *Piper nigrum* bilden den schwarzen Pfeffer, während der weiße Pfeffer aus den ausgereiften Beeren, bei denen die äußere Fruchthülle entfernt ist, besteht. Der Pfeffer wird kultiviert in Südindien, auf vielen Inseln des indischen Archipels, auf den Philippinen und in Westindien.

Darstellung. Der schwarze Pfeffer enthält 1 bis 2,6 % ätherisches Öl, das durch Destillation mit Wasserdampf aus dem zerkleinerten Material gewonnen wird. Bemerkenswert ist hierbei die auch bei einigen anderen Ölen, z. B. Ingweröl, Pimentöl und Cubebenöl zu beobachtende Ammoniakentwicklung.

---

[1]) Journ. chem. Ind. of Japan **24** (1921), 557; Journ. Soc. chem. Ind. **40** (1921), A. 560.

Auch der weiße Pfeffer, sowie die bei seiner Zubereitung abfallenden Pfefferschalen enthalten ätherisches Öl [1]). Ob dieses in seinen Eigenschaften mit dem des schwarzen Pfeffers übereinstimmt, ist nicht bekannt.

Eigenschaften. Eine farblose bis hellgrüne Flüssigkeit von mehr oder weniger ausgesprochenem Phellandrengeruch und mildem, durchaus nicht scharfem Geschmack. d_{15° 0,873 bis 0,916. Den polarisierten Lichtstrahl dreht es entweder nach links oder nach rechts. α_D — 10 bis + 3°; n_{D20° 1,480 bis 1,499; S. Z. bis 1,1; E. Z. 0,5 bis 6,5; E. Z. nach Actlg. 12 bis 22,4 (4 Bestimmungen). In Alkohol ist das Pfefferöl ziemlich schwer löslich, da meist etwa 10 bis 15 Vol. 90 %igen oder 3 bis 10 Vol. 95 %igen Alkohols zur klaren Lösung erforderlich sind. Der Phellandrengehalt des Öls ist manchmal so groß, daß die Phellandrenreaktion mit Natriumnitrit und Eisessig schon ohne vorhergegangene Fraktionierung gelingt.

Zusammensetzung. Wie schon aus den ersten Analysen [2]) hervorgeht, ist Pfefferöl nahezu sauerstofffrei. Bestätigt wurde dies durch die Untersuchung von L. A. Eberhardt [3]), der bei der Elementaranalyse des Öls 87,26 % Kohlenstoff und 10,81 % Wasserstoff fand. Die letzten Fraktionen des von 170 bis 310° überdestillierenden Öls waren grün gefärbt. Das Destillat von der Siedetemperatur 169,5 bis 171° besaß die Zusammensetzung eines Terpens. Das um 176° siedende Öl gab bei der Behandlung mit Alkohol und Säure Terpinhydrat.

Schimmel & Co. fanden später Phellandren im Pfefferöl [4]). Aus der Linksdrehung (α_D — 10°) der Fraktion, die zur Darstellung des Nitrits diente, geht hervor, daß im Pfefferöl l-Phellandren enthalten ist.

Die Bildung des Dipententetrabromids beweist, daß die von Eberhardt untersuchte Fraktion vom Sdp. 179 bis 180° Dipenten enthielt.

---

1) Lucä (Trommsdorffs Taschenbuch für Chemiker und Pharmaceuten **1822**, 81) erhielt aus weißem Pfeffer 1,61 % Öl.

2) Eine von Dumas (Liebigs Annalen **15** [1835], 159) ausgeführte Analyse des Öls stimmte auf $C_{10}H_{16}$; vergl. auch Soubeiran u. Capitaine, Liebigs Annalen **34** (1840), 326.

3) Arch. der Pharm. **225** (1887), 515.

4) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1890**, 39.

Zweifelhaft ist aber, ob Dipenten ein Bestandteil des ursprünglichen Pfefferöls ist, oder ob es sich erst durch das wiederholte Fraktionieren aus dem Phellandren bildete [1]. Unentschieden muß auch die Frage bleiben, welchem Terpen das Terpinhydrat in diesem Falle seine Entstehung verdankt. Daß sich Dipenten in Terpinhydrat verwandeln kann, ist bekannt, ob aber Terpinhydrat sich unter geeigneten Bedingungen auch aus Phellandren bilden kann, darüber existieren noch keine Untersuchungen.

O. Schreiner und E. Kremers [2]) isolierten aus dem Pfefferöl Caryophyllen (Nitrosit, Smp. 43°).

In den höchstsiedenden Anteilen fand H. Haensel [3]) einen Körper vom Smp. 138°.

268. Pfefferöl aus langem Pfeffer.

Herkunft. Als langer Pfeffer sind die in dicht gedrängten Ährenspindeln stehenden Beeren von zwei Arten der Gattung *Piper* oder *Chavica*, von *Piper officinarum* DC. (*Chavica officinarum* Miq.) und *Piper longum* L. (*Chavica Roxburghii* Miq.) bekannt. Die erstere Art wächst auf den Inseln des indischen Archipels, die letztere ebendort sowie auf den Philippinen, im südlichen Indien, Bengalen, Malabar und auf Ceylon. Die Fruchtstände werden vor der Reife gesammelt und getrocknet.

Gewinnung und Eigenschaften. Der lange Pfeffer gibt bei der Destillation mit Wasserdampf 1 % eines dicklichen, hellgrünen Öls vom spez. Gewicht 0,861 bei 15°. Es destilliert von 250 bis 300°, schmeckt mild wie Pfefferöl und erinnert im Geruch an Ingwer [4]).

269. Öl von Piper ovatum.

Die Blätter von *Piper ovatum* Vahl enthalten neben anderen Bestandteilen ein Terpen [5]).

[1]) Wallach sagt hierüber (Liebigs Annalen 287 [1895], 372): Phellandrenhaltige Materialien dürfen nicht, oder wenigstens keineswegs wiederholt, bei gewöhnlichem Drucke fraktioniert werden, da das Phellandren bei dieser Behandlung schon eine Veränderung erleidet.

[2]) Pharmaceutical Archives 4 (1901), 61.

[3]) Pharm. Ztg. **50** (1905), 412.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1890**, 48. Vgl. auch J. Dulong, Journ. de Pharm. II. **11** (1825), 59. — Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. **11**, I. (1825), 104.

[5]) W. R. Dunstan u. H. Garnett, Chem. News **71** (1895), 33; Jahresb. d. Pharm. **1895**, 142.

270. Aschantipfefferöl.

Die Früchte des im tropischen Westafrika einheimischen Aschantipfeffers, *Piper guineense* Schum. et Thonn., lieferten bei der Probedestillation, die an zwei kleinen, aus Mayumba stammenden Mustern[1]) vorgenommen waren, in dem einen Fall 11,5, im anderen 10,96 % Öl. Es war farblos bis blaßgelb und hatte pfefferigen, gleichzeitig etwas süßlichen Geruch. Im übrigen verhielten sich die beiden Destillate folgendermaßen:

	$d_{15°}$	α_D	$n_{D20°}$	S. Z.	E. Z.	E. Z. n. Actlg.	Löslichkeit in 90 %igem Alkohol
I.	0,8733	— 3° 43′	1,48905	0,6	5,5	—	Löslich in 8 Vol. u. m. mit Trübung
II.	0,8788	— 5° 34′	1,48847	0,9	4,2	22,1	Löslich in 9 Vol. u. m.

Beide Öle gaben eine starke Phellandrenreaktion.

Aus den gleichfalls als Aschantipfeffer bezeichneten Früchten von *Piper Clusii* C. DC., der als eine Varietät von *P. guineense* anzusehen sein soll[2]), hat Herlant[3]) 11,5 % ätherisches Öl erhalten.

271. Öl von Piper aduncum.

Das auf Java „*Daon sisirihan*" genannte Pfeffergewächs *Piper aduncum* liefert 0,1 % aldehydfreies Öl von den Eigenschaften: $d_{27°}$ 0,856, $\alpha_D + 5° 40'$, S. Z. 1,2, V. Z. 8,4, V. Z. nach Actlg. 48,7[4]).

272. Cubebenöl.

Oleum Cubebarum. — Essence de Cubèbe. — Oil of Cubebs.

Herkunft. Die Beerenfrüchte des der Familie der *Piperaceae* angehörenden kletternden Strauches *Piper cubeba* L. (*Cubeba officinalis* Miq.) kommen meistens von Batavia und Singapore aus in den Handel. Der Strauch ist auf den großen Sundainseln einheimisch und wird dort sowie auf Ceylon und anderen tropischen Inseln angebaut.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 100.

[2]) R. Sadebeck, Die Kulturgewächse der deutschen Kolonien und ihre Erzeugnisse. Jena 1899, S. 182.

[3]) Acad. Roy. de Méd. de Belgique, **1894**, 115; Pharmaceutical Journ. III. **25** (1895), 643; Jahresb. d. Pharm. **1895**, 142.

[4]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1911**, 47.

Die Cubeben des Handels sind, wie mehrfache Untersuchungen[1]) gezeigt haben, häufig mit ähnlich aussehenden Früchten verfälscht; oft werden auch die Früchte nahe verwandter Arten oder Varietäten als Cubeben ausgegeben, und nicht selten sind Stengel der Ware in beträchtlicher Menge beigemischt. Als Unterscheidungsmerkmal der echten Cubeben von den falschen wird die Schwefelsäuremethode empfohlen.

Befeuchtet man die in einer Porzellanschale zerquetschte Beere mit etwas konzentrierter Schwefelsäure, so zeigt sich bei echten Cubeben alsbald eine schön rosenrote Färbung, bei unechten dagegen eine gelblichbraune. Die Unterschiede sollen noch besser an dem Ätherextrakt der Früchte zu beobachten sein, das überdies bei den echten größer ist (20 bis 25 %) als bei den falschen (nur etwa 15 %).

Nach einer Mitteilung des Koloniaal-Instituut[2]) zu Amsterdam geben aber die Samen von *Piper ribesioides* Wall. dieselbe Farbreaktion. Somit ist das Ergebnis der Schwefelsäureprobe allein nicht unbedingt beweisend für die Echtheit der Droge. Das Institut berichtet über einen Fall, in dem Cubeben mit etwa 10 % der genannten Samen verfälscht waren. Die Verfälschung wurde an der helleren Färbung der Samen erkannt und durch die mikroskopische Untersuchung nachgewiesen.

Echte Cubeben sind nach Holmes die Varietäten *Piper cubeba* var. *Rinoe katoentjar* und *P. c.* var. *Rinoe tjaroeloek,* zu den unechten gehören die giftige var. *Rinoe badak,* die sich durch ihren macisartigen Geruch von den echten unterscheidet, *Piper ribesioides* Wall., *P. crassipes* Korth., *P. lowong* Blume, *P. venosum* C. DC., und *P. mollissimum* Blume, ferner *Tetranthera citrata* Nees, *Bridelia tomentosa* und *Rhamnus*-Arten. Die Früchte von *Piper mollissimum* sind in Java unter dem Namen *Keboe*-Cubeben bekannt. Die Beeren von *P. ribesioides* haben einen etwas stechenden, die von *P. crassipes* einen cajeputähnlichen Geruch.

Darstellung. Zerkleinerte Cubeben geben bei der Destillation mit Wasserdampf 10 bis 18 % ätherisches Öl. Während des

---

[1]) C. E. Sage, Chemist and Druggist 67 (1905), 797. — J. C. Umney u. H. V. Potter, ebenda 80 (1912), 331, 443. — Perfum. Record 3 (1912), 64. — J. Small, Pharmaceutical Journ. 88 (1912), 639. — E. M. Holmes, Perfum. Record 3 (1912), 125.

[2]) De Indische Mercuur v. 12. I. 1923. Nach Ber. van de Afd. Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut Nr. 11.

Destillierens findet eine starke Ammoniakentwicklung statt, deren Grund ebensowenig wie bei Ingwer, Pfeffer, Piment und anderen Drogen aufgeklärt ist.

Eigenschaften. Cubebenöl ist etwas dickflüssig, hellgrün bis blaugrün und nur dann farblos, wenn die bei der Destillation zuletzt übergehenden blauen Anteile dem Destillat nicht zugemischt werden. Es besitzt den charakteristischen Cubebengeruch und einen warmen, campherartigen, zuletzt kratzenden Geschmack. Das spez. Gewicht liegt zwischen 0,915 und 0,930; α_D —25 bis —43°; $n_{D20°}$ 1,4938 bis 1,4981; S. Z. bis 0,8; E. Z. 1,9 bis 5,6; E. Z. nach Actlg. 25 bis 30.

Die Löslichkeit in 90 %igem Alkohol ist sehr verschieden, einige Öle lösen sich in gleichen Teilen oder weniger (vermutlich solche aus alten Cubeben), bei anderen sind bis zu 10 Vol. dieses Alkohols zur Lösung erforderlich, die in einzelnen Fällen überhaupt nicht ganz klar wird.

Das Öl siedet[1]) in der Hauptmenge von 250 bis 280°. Die britische Pharmakopöe, 1923, verlangt, daß innerhalb dieser Temperaturgrenzen nicht weniger als 60 % bei der Destillation übergehen sollen.

Die von Schimmel & Co. bei der Destillation aus einem einfachen Kolben (745 mm) erhaltenen Fraktionen waren folgende: 1. 205 bis 225° 4 %, 2. 225 bis 250° 14 %, 3. 250 bis 260° 16 %, 4. 260 bis 265° 22 %, 5. 265 bis 275° 24 %, 6. 275 bis 280° 5 %, 7. Rückstand 15 %.

Drei offenbar aus anormalen Cubeben gewonnene, im Laboratorium von Schimmel & Co. untersuchte Öle verhielten sich folgendermaßen:

$d_{15°}$	0,9155	0,9037	0,9247
α_D	—14° 10′	—17° 32′	—15° 57′
$n_{D20°}$	1,49326	1,49030	1,49875
S. Z.	1,3	1,4	—
E. Z.	2,8	1,9	
Löslichkeit in 90 %ig. Alkohol	Lösl. in 6,5 Volumen und mehr	Lösl. in 0,4 Volumen und mehr	Lösl. in 6 Volumen und mehr
Siedeverhalten (Ladenburgkolb., 758 mm) bis 200°		12 %	9 %
200 „ 250°		18 %	6 %
250 „ 270°		26 %	15 %

[1]) Öle, die Cubebencampher enthalten, zersetzen sich bei der Destillation teilweise unter Wasserabspaltung. E. Schaer u. G. Wyss, Arch. der Pharm. **206** (1875), 322.

Durch Wasserdampfdestillation der zerkleinerten Früchte echter Cubeben aus Maisur gewannen B. S. Rao, J. J. Sudborough und H. E. Watson[1]) 11,85 % eines hellgrünen Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9167, $\alpha_{D25°}$ — 29,9°, $n_{D25°}$ 1,4894, V. Z. 0,5, V. Z. nach Actlg. 24,1, löslich in 5 Vol. 90 %igen Alkohols. Fraktionen bei gewöhnlichem Druck: 140 bis 170° 5 %, 170 bis 225° 20 %, 225 bis 245° 15 %, 245 bis 265° 45 %, 265 bis 280° 10 %, Rückstand 5 %.

Ein aus unreifen Früchten hergestelltes und von C. T. Bennett[2]) untersuchtes Cubebenöl entsprach in seinen physikalischen Eigenschaften (d 0,922; α — 38°; $n_{D25°}$ 1,4965; zwischen 250° und 280° gingen 75 % des Öls über) den Anforderungen der britischen Pharmakopöe, hatte aber nicht den für das Öl charakteristischen Geruch und Geschmack. Einige Tropfen Salpetersäure gaben mit der in Eisessig gelösten Probe eine deutliche, violette Färbung, wie sie gurjunbalsamölhaltige Präparate zeigen.

Öle aus alten Cubeben, die den weiter unten beschriebenen Cubebencampher enthalten, sind etwas schwerer als die normalen und durch ihr Verhalten gegen Alkalimetalle zu erkennen. Legt man ein Stückchen blankes Kalium oder Natrium in diese, so verliert das Metall seinen Glanz und überzieht sich mit einer Kruste, während die aus frischen Cubeben destillierten Öle das Metall nicht angreifen[3]).

Zusammensetzung. Aus den niedrigst siedenden Anteilen des Cubebenöls kann man durch systematisches Fraktionieren eine kleine Menge eines von 158 bis 163° siedenden, linksdrehenden Terpens[4]) (α_D — 35,5°) abtrennen, das vermutlich Pinen oder Camphen ist. Außerdem enthält das unter 200° übergehende Destillat Dipenten[5]) (Dichlorhydrat, Smp. 48 bis 49°).

Wie schon erwähnt, destilliert die Hauptmasse des Öls zwischen 250 und 280° und besteht aus zwei linksdrehenden Sesquiterpenen[5]).

[1]) Journ. Indian Inst. of Sc. 8 A (1925) 159.

[2]) Perfum. Record 12 (1921), 90.

[3]) E. A. Schmidt, Arch. der Pharm. 191 (1870), 23.

[4]) Oglialoro, Gazz. chim. ital. 5 (1875), 467; Berl. Berichte 8 (1875), 1357.

[5]) Wallach, Liebigs Annalen 238 (1887), 78 ff.

Das eine, vom Sdp. 262 bis 263°, hat das geringere Rotationsvermögen, verbindet sich nicht mit Salzsäure und ist noch nicht näher untersucht worden.

Das zweite gibt mit Salzsäure ein kristallisierendes, bei 118° schmelzendes Dichlorhydrat[1]) und ist identisch mit Cadinen.

Cubebencampher[2]) ist ein Sesquiterpenhydrat, wahrscheinlich ein Alkohol von der Zusammensetzung[3]) $C_{15}H_{24}H_2O$. Er ist optisch linksdrehend, kristallisiert rhombisch, schmilzt nach den verschiedenen Autoren bei 65[4]), 67[5]) oder 70°[6]) und ist ziemlich unbeständig, indem er schon beim Aufbewahren über Schwefelsäure in seine Komponenten Sesquiterpen und Wasser zerfällt[4]). Er siedet unter teilweiser Wasserabspaltung bei 148°[7]). Vollständig tritt diese Spaltung beim längeren Erhitzen auf 200 bis 250° ein. Das sich hierbei bildende Sesquiterpen ist noch nicht näher untersucht worden[8]).

[1]) Zuerst von Soubeiran u. Capitaine (Liebigs Annalen **34** [1840], 323) erhalten und als Sesquiterpendichlorhydrat erkannt, später von Schmidt, Schaer u. Wyss, sowie von Wallach *(loc. cit.)* untersucht und beschrieben.

[2]) Der Cubebencampher wurde wohl zuerst von Teschenmacher zu Anfang vorigen Jahrhunderts beobachtet. Später beschäftigten sich mit ihm C. Müller, Liebigs Annalen **2** (1832), 90, Blanchet u. Sell, ebenda **6** (1833), 294, Winckler, ebenda **8** (1833), 203, E. A. Schmidt, Arch. der Pharm. **191** (1870), 23; Berl. Berichte **10** (1877), 188 sowie E. Schaer u. G. Wyss, Arch. der Pharm. **206** (1875) 316.

[3]) Schmidt, Schaer u. Wyss, *loc. cit.*

[4]) Schmidt, *loc. cit.*

[5]) Schaer u. Wyss, *loc. cit.*

[6]) Winckler, *loc. cit.*

[7]) Auffallend ist dieser für ein Sesquiterpen außerordentlich niedrige Siedepunkt, der vielleicht durch die beim Sieden stattfindende Zersetzung zu erklären ist.

[8]) Anmerkung während der Korrektur. B. Rao, V. P. Shintre u. J. L. Simonsen (Journ. Soc. chem. Ind. **47** [1928], T. 92; Chem. Zentralbl. **1928**, I. 2414) gewannen bei der Destillation von unreifen Cubeben aus Maisur 7,5 % Öl von den Eigenschaften: $d_{30°}^{30°}$ 0,8937, $[\alpha]_{D30°} + 25,6°$, $n_{D30°}$ 1,4811, S. Z. 0,78, V. Z. 5,2, V. Z. nach Actlg. 54,6. Folgende Bestandteile wurden festgestellt: d-Sabinen (Terpinendihydrochlorid, d-Sabinensäure), d-Δ^4-Caren (cis-Caronsäure, d-1,1-Dimethyl-2[γ-oxobutyl]-cyclopropan-3-carbonsäure), 1,4-Cineol (Terpinendihydrochlorid), d-Terpinenol-(4) (d-1-Methyl-4-isopropyl-1,2,4-trioxycyclohexan), l-Cadinen (Dihydrochlorid). Das Öl enthält etwa 33 % Sabinen, 12 % Caren und 1,4-Cineol, 11 % Terpinenol und andere Alkohole, 14 % Sesquiterpene, 17 % Sesquiterpenalkohole und 13 % nicht definierte Bestandteile.

Der Umstand, daß Cubebencampher nur in alten Cubeben angetroffen wird, läßt vermuten, daß er sich in ihnen beim Liegen an feuchter Luft durch Wasseraufnahme aus dem ätherischen Öle bildet.

273. Öl von falschen Cubeben.

Aus falschen Cubeben[1]), die sich durch einen auffallenden Macisgeruch auszeichneten und aus den Früchten einer unbekannten *Piper*-Art bestanden, erhielten J. C. Umney und H. V. Potter[2]) 4 % eines Öls von deutlichem Geruch nach Macis: d 0,894, $\alpha_D + 16°$, V. Z. 0, E. Z. nach Actlg. 56,1. Zum Vergleich destillierte echte Cubeben lieferten mehr als doppelt so viel Öl vom spezifischen Gewicht 0,917 und der Drehung — 43°.

Ein großer Unterschied zwischen den beiden Destillaten zeigte sich ferner im Siedeverhalten. Das Öl aus den falschen Cubeben begann schon unterhalb 160° zu sieden und ging zur Hälfte bis 200° über und weitere 30 % zwischen 200 und 270°. Das Öl aus echten Cubeben enthielt dagegen nur 5 % unterhalb 200° siedender Anteile und ging zu 85 % zwischen 200 und 257° über.

Aus den hochsiedenden Fraktionen des Öls von falschen Cubeben isolierten G. G. Henderson und J. M. Robertson[3]) Cadinen, ein zweites Sesquiterpen (Sdp. 120 bis 124° bei 10 mm), einen Sesquiterpenalkohol (Sdp. 153 bis 155° [10 mm]; $d_{4°}^{16°}$ 0,9727; $[\alpha]_{5461}^{15} - 54°$; $n_{D16°}$ 1,508; $[R_L]_D$ 68,00), der in Cadinenhydrochlorid übergeführt werden konnte und anscheinend mit l-Cadinol identisch ist. Das von Semmler aus Galbanumöl erhaltene d-Cadinol hatte bis auf die Drehung die gleichen Konstanten. Außerdem isolierten die Genannten aus dem Öle über das Phenylurethan (Smp. 186°) einen anscheinend bicyclischen Sesquiterpenalkohol „Cubebol", $C_{15}H_{26}O$ (Smp. 61 bis 62°; α-Naphthylurethan, Smp. 197 bis 198,5°; das Dibromid war ein unbeständiges Öl). Cubebol, das denselben Smp. wie der Cubebencampher (s. Bd. I, S. 499) hat und wohl mit diesem identisch ist, scheint nach seinem Verhalten nicht zu den Derivaten der Hexahydrocadalinreihe zu gehören.

[1]) Siehe Anm. 1 auf S. 461. — Vgl. auch I. Dekker, Perfum. Record 4 (1913), 89.

[2]) Ebenda 3 (1912), 64.

[3]) Journ. chem. Soc. **1926**, 2811.

274. Öl von Piper lowong.

Aus den ebenfalls als „falsche Cubeben" bekannten Früchten von *Piper lowong* Bl. erhielt K. Peinemann[1]) durch Destillation mit Wasserdampf 12,4 % eines fast farblosen Öls vom spez. Gewicht 0,865.

Es ließ sich durch Destillation in 2 Hauptfraktionen teilen, siedete aber weder unter gewöhnlichem Druck noch im Vakuum unzersetzt. Fr. 1. 40 % des Öls betragend. Von 165 bis 175° siedend, wasserhell. $d_{20°}$ 0,854; $\alpha_D + 22°$. Fr. 2. 34 % des Öls. Siedete von 230 bis 255°. d 0,9218; optisch inaktiv; stark gelb gefärbt. Bei 270° ging ein Öl von blaugrüner Farbe über.

Aus einer im Vakuum (17 mm) zwischen 110 und 148° siedenden Fraktion schied sich beim Stehen eine kleine Menge Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Chloroform bei 164° schmolzen[2]). Eine Elementaranalyse gab auf die ziemlich unwahrscheinliche Formel $C_{10}H_{16} \cdot 2H_2O$ stimmende Zahlen.

275. Öl von Piper Volkensii.

Die Blätter der in beträchtlichen Mengen in den feuchten Wäldern Usambaras vorkommenden Pflanze *Piper Volkensii* C. DC. lieferten nach R. Schmidt und K. Weilinger[3]) 0,3 % ätherisches Öl von hellbrauner Farbe und kräftigem, angenehmem Geruch und nachstehenden Eigenschaften: Sdp. 90 bis 175° (12 mm), $d_{20°}$ 0,934, $\alpha_D - 8° 24'$, n_D 1,5017, Estergehalt (Geranylacetat) 6 %, Gehalt an freien Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ 14 %. Durch Phthalsäureanhydrid wurden dem Öl 4 % eines primären Alkohols (vielleicht Citronellol) entzogen. Die Hauptfraktion (70 %) des verseiften Öls siedete bei 135 bis 148° (15 mm) und addierte Brom unter Bildung eines Bromids $C_{11}H_{12}O_3Br_2$ (Smp. 122°), das durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in den Körper $C_{11}H_{12}O_3$ zurückverwandelt wurde. Da dieses Produkt 14,1 % Methoxyl enthält, glauben die Verfasser es möglicherweise mit einem methoxylierten Safrol zu tun zu haben. Daneben ließ sich in

[1]) Arch. der Pharm. **234** (1896), 238.

[2]) Möglicherweise ist dieser Körper identisch mit dem im Wacholderbeeröl aufgefundenen Stearopten von dem gleichen Schmelzpunkt.

[3]) Berl. Berichte **39** (1906), 656.

der Hauptfraktion Bisabolen nachweisen. Smp. des Trichlorhydrats 79 bis 80°, des Bromids 154° (s. Bd. I, S. 372).

276. Maticoöl.

Oleum foliorum Matico. — Essence de Matico. — Oil of Matico.

Herkunft. Als Stammpflanze der Maticoblätter wird der in Südamerika einheimische Maticobaum, *Piper angustifolium* Ruiz et Pavon (*Artanthe elongata* Miq.) bezeichnet. Da der Name *Matico* einer ganzen Anzahl von Pflanzen beigelegt wird, deren Blätter kaum von den echten zu unterscheiden sind, so ist es nicht zu verwundern, daß Verwechslungen häufig sind, und daß echte Ware manchmal überhaupt nicht zu haben ist. Die seit einer Reihe von Jahren importierten Maticoblätter unterscheiden sich bei oberflächlicher Besichtigung zwar wenig von den früher im Handel befindlichen, weichen aber beträchtlich in bezug auf ihren Gehalt an ätherischem Öl und dessen Eigenschaften ab. Dies hat seinen Grund darin, daß gegenwärtig überhaupt kaum einheitliche, d. h. von einer einzigen Pflanze abstammende Maticoblätter zu haben sind. Auf Veranlassung von Prof. H. Thoms[1]) in Berlin-Dahlem haben die Professoren E. Gilg in Berlin-Dahlem und Casimir de Candolle in Genf das Pflanzenmaterial eingehend untersucht und festgestellt, daß als Bestandteile der Handelsdroge die Blätter folgender Pflanzen in Betracht kommen: *P. angustifolium* Ruiz et Pavon, *P. camphoricum* C. DC., *P. lineatum* Ruiz et Pavon, *P. angustifolium* var. *ossanum* C. DC., *P. acutifolium* Ruiz et Pavon var. *subverbascifolium*, *P. mollicomum* Kunth, *P. asperifolium* Ruiz et Pavon.

Die Ausbeute, die bei der Destillation dieses verschiedenen Blättermaterials erhalten worden ist, liegt zwischen 0,3 und 6 %.

Eigenschaften der Handelsöle. Das in früheren Jahren dargestellte Maticoöl hatte ein spez. Gewicht von 0,93 bis 0,99 und war schwach rechtsdrehend. Es stellte eine etwas dickliche, mehr oder weniger dunkelgefärbte Flüssigkeit dar, deren Geruch an Cubeben und Minze erinnerte.

Das neuerdings erhaltene Maticoöl ist gelbbraun und schwankt in seinen Eigenschaften, wie dies bei der Verschiedenheit der Her-

[1]) Arch. der Pharm. 247 (1909), 591 (mit 7 Abbildungen).

kunft der verarbeiteten Blätter erklärlich ist, bedeutend. d_{15° 0,940 bis 1,135; α_D — 27° 28' bis + 5° 34'; n_{D20° 1,496 bis 1,529. S. Z. bis 4; E. Z. 2,5 bis 5,1; E. Z. nach Actlg. 26 bis 47. Die Löslichkeit ist ebenfalls sehr verschieden; oft löst sich das Öl schon in 3 Vol. 80 %igen Alkohols, mitunter sind aber bis zu 25 Vol. und noch mehr davon erforderlich; manchmal erfolgt Lösung mit 0,3 Vol. 90 %igem Alkohol, manchmal erst mit 6 Vol. und auch dann noch zuweilen mit Trübung.

Die Eigenschaften der Öle mit bestimmter botanischer Herkunft siehe S. 470.

Zusammensetzung der Handelsöle. Der von Flückiger[1]) entdeckte Maticocampher, der einzige bekannte Bestandteil des alten[2]) Maticoöls, wurde erhalten, indem man von dem Öl die unter 200° siedenden Anteile abdestillierte, worauf sich der Campher aus dem Rückstande in bis 2 cm langen und 5 mm dicken hexagonalen Säulen ausschied. Häufig kristallisierte er auch freiwillig in der Kälte aus dem Öle aus.

Der im reinen Zustande geruch- und geschmacklose Maticocampher ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther leicht löslich. Der Schmelzpunkt der der trapezoëdrisch-tetartoëdrischen Abteilung des hexagonalen Systems angehörigen Kristalle[3]) liegt bei 94°. Optisch aktiv[4]), besitzt der in Chloroform gelöste Maticocampher das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ — 28,73° bei 15°, im geschmolzenen Zustand auf 15° berechnet $[\alpha]_D$ — 29,17°. Das spezifische Drehungsvermögen der Kristalle ist ungefähr acht mal so stark und beträgt auf 100 mm Plattendicke bezogen — 240°.

Auf Grund einer Elementaranalyse hielt K. Kügler[5]) die Identität des Maticocamphers mit Äthylcampher $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O$ für möglich. Dies ist aber nicht der Fall, denn wie H. Thoms[6])

[1]) Berl. Berichte **16** (1883), 2841.

[2]) Ob das „alte" Maticoöl, aus dem sich der Maticocampher abgeschieden hat, aus echten Maticoblättern von *Piper angustifolium* Ruiz et Pavon destilliert war, muß dahingestellt bleiben.

[3]) Hintze, Tschermaks Mineralogische Mitteilungen **1874**, 227.

[4]) H. Traube, Zeitschr. f. Krystallographie **22** (1893), 47.

[5]) Berl. Berichte **16** (1883), 2841.

[6]) Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Berlin **2** (1905), 125.

nachgewiesen hat, ist der Maticocampher ein Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, der beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure ein blaues Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ abspaltet.

Das neue Maticoöl enthält keinen Maticocampher. Aus einem von Schimmel & Co.[1]) destillierten Öle ($d_{15°}$ 1,077; α_D — 0° 25′) schied sich ein nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 62° schmelzender Körper ab, der sich als Asaron erwies. (Dibromid, Smp. 85 bis 86°; Asarylsäure, Smp. 144°.) Bei der Oxydation des Öls mit Permanganat wurde eine bei 174° schmelzende Säure (Veratrumsäure?) erhalten, was auf Methyleugenol hinzudeuten schien. Wahrscheinlicher aber ist es, daß hier ein Gemisch der weiter unten erwähnten isomeren Apiolsäuren vorlag.

Bei der Untersuchung der „schweren Anteile" des Maticoöls glaubten E. Fromm und K. van Emster[2]) als Hauptbestandteil einen ungesättigten Phenoläther, „Maticoäther", isoliert zu haben, dem die Formel eines Methylbutenyl-dimethoxy-methylendioxybenzols zugeschrieben wurde. Bei der Oxydation lieferte der Maticoäther einen Aldehyd und weiterhin eine Säure.

Thoms[3]) nahm später die Untersuchung des schweren Maticoöls auf und fand darin, außer dem Maticoäther, einen bei — 18° erstarrenden Kohlenwasserstoff und einen weiteren Phenoläther. Der sogenannte Maticoäther setzt sich, wie Thoms beweisen konnte, aus zwei Apiolen zusammen, und zwar aus dem Petersilienapiol in kleinerer Menge und dem Dillapiol (siehe Bd. I, S. 618 und 620) als Hauptbestandteil. Dementsprechend traten bei der Oxydation zwei isomere Apiolsäuren vom Smp. 175 bzw. 151° auf. Die Identifizierung des Petersilienapiols geschah durch Reduktion des isomerisierten Phenoläthers mit Natrium und Alkohol, Methylierung des hierbei gewonnenen Phenols und Nitrierung des so gebildeten Äthers; das Nitroprodukt erwies sich als identisch mit dem früher erhaltenen 1-Propyl-2,3,5-trimethoxy-4-nitrobenzol.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 37.

[2]) Berl. Berichte **35** (1902), 4347.

[3]) Arch. der Pharm. **242** (1904), 328. — Die Blätter, aus denen das Öl, das zu dieser Untersuchung diente, von Schimmel & Co. gewonnen war, waren nach Feststellung von Prof. Gilg echte Maticoblätter von *Piper angustifolium* Ruiz et Pavon.

Ein von Schimmel & Co. im Jahre 1907 aus peruanischen Maticoblättern destilliertes Öl mit den Eigenschaften: d_{20° 0,948, α_D — 16° 40′, ist ebenfalls von H. Thoms[1]) untersucht worden. Es war frei von Ketonen, enthielt 0,1 % Phenole und 0,7 % Säuren (hauptsächlich Palmitinsäure). Vielleicht kommen in dem Öle Limonen und Dillapiol vor, doch ließen sich sichere Beweise hierfür nicht erbringen. In einer Fraktion vom Sdp. 136 bis 140° (14 mm) ist ein Sesquiterpen enthalten, das dem Cadinen und Caryophyllen sehr nahe steht und, nach der Molekularrefraktion zu urteilen, in die Gruppe der bicyclischen Sesquiterpene gehört. Seine Eigenschaften sind: Sdp. 138 bis 139° (17 mm), d 0,914, n_{D21° 1,512537, n_{C21° 1,50808 (rote H-Linie), Mol.-Refr. 66,52.

Ein anderes Öl, das in einer Ausbeute von 0,4 % aus Blättern, die Thoms von einer Hamburger Firma bezogen hatte, destilliert worden war, zeigte ganz andere Eigenschaften: d 0,9185, α_D —4°55′. Das Öl enthielt 0,8 % Phenole, 4 % Säuren (hauptsächlich Palmitinsäure) und eine kleine Menge Aldehyde sowie Dillapiol. Eine Untersuchung des Blattmaterials ergab, daß die von Schimmel & Co. destillierten Blätter und die von Thoms aus Hamburg bezogenen durchaus verschieden waren, auch waren die Blätter unter sich nicht einheitlich.

Eigenschaften und Zusammensetzung von Maticoölen bestimmter botanischer Herkunft.

277. Öl von Piper angustifolium.

Aus Maticoblättern, die von Gilg und C. de Candolle als unzweifelhaft echt und von *Piper angustifolum* Ruiz et Pavon stammend erkannt waren, haben Schimmel & Co. ein Öl destilliert, das von Thoms[2]) untersucht worden ist. Nach mehrtägigem Stehen schied sich eine größere Menge Kristalle aus, die sich durch den Schmelzpunkt 60 bis 61° als Asaron zu

[1]) Arch. der Pharm. **247** (1909), 591.

[2]) Vortrag, gehalten auf der 76. Vers. D. Naturf. u. Ärzte zu Breslau; Pharm. Ztg. **49** (1904), 811. — Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Berlin **2** (1905), 121.

erkennen gaben. Aus den ersten Anteilen wurden etwa 10 % nicht näher charakterisierter Terpene herausgearbeitet, ferner aus der bei 70 bis 71° (13 mm) siedenden Fraktion mittels konzentrierter Arsensäurelösung Cineol. Die höher siedenden Anteile zeigten steigenden Methoxylgehalt und lieferten noch erhebliche Mengen von Asaron, während es auf keine Weise gelang, die beiden oben erwähnten isomeren Apiole nachzuweisen.

278. Öl von Piper angustifolium var. ossanum.

Das Öl von *Piper angustifolium* var. *ossanum* C. DC. (Ausbeute 0,87 %) enthält nach H. Thoms[1]) nur Spuren Phenoläther. Bei der Destillation im Vakuum schied sich ein Camphergemisch ab, das bei 195° schmolz und vermutlich aus Campher und Borneol bestand.

279. Öl von Piper camphoriferum[1]).

Die bis dahin noch unbekannte Art *Piper camphoriferum* C. DC. ist von C. de Candolle 1909 beschrieben worden. Das von H. Thoms in einer Ausbeute von 1,11 % destillierte Öl hatte folgende Eigenschaften: d_{20° 0,9500, α_D + 19° 21′. Ein Drittel des Öls ließ sich im Vakuum bei 25 mm Druck bis 115° überdestillieren. In diesen Fraktionen konnten d-Campher (Oxim, Smp. 118 bis 119°) und Borneol (Phenylurethan, Smp. 138°) nachgewiesen werden. Außerdem fanden sich in dem Öl noch Terpene, Säuren und Phenole sowie ein Sesquiterpenalkohol (Analyse) mit den Eigenschaften: α_D + 5°, n_D 1,50208.

280. Öl von Piper lineatum.

Aus den Blättern von *Piper lineatum* Ruiz et Pavon erhielt H. Thoms[1]) 0,44 % ätherisches Öl (9,5 g); es siedete hauptsächlich zwischen 140 und 160° (15 mm) und besteht wohl großenteils aus Sesquiterpenen. Der Hauptanteil hatte folgende Konstanten: d 0,958, α_D + 8° 45′. Campher und Phenoläther konnten nicht nachgewiesen werden.

[1]) H. Thoms, Über Maticoblätter und Maticoöle. Apotheker-Ztg. 24 (1909), 411. — Arch. der Pharm. 247 (1909), 591.

281. Öl von Piper acutifolium Ruiz et Pavon var. subverbascifolium.

Eine neue Blättersorte, die vor Jahren auf dem Hamburger Markt erschienen und als von *Piper Mandoni* DC. abstammend bezeichnet worden war, bestand nach H. Thoms[1]) zum größten Teil aus Blättern von *Piper acutifolium* Ruiz et Pavon var. *subverbascifolium,* vermischt mit einzelnen Blättern von *Piper mollicomum* Kunth. und *Piper asperifolium* Ruiz et Pavon. Aus ihr wurde in einer Ausbeute von 0,8 % ein Öl mit folgenden Konstanten destilliert: d_{20° 1,10, $\alpha_D + 0° 24'$, $[\alpha]_D + 0° 21,8'$, Methoxylgehalt 21,8 bis 22,1 %, Gehalt an Säuren + Phenolen 1,5 %. Das von Säuren und Phenolen befreite Öl lieferte bei der Destillation im Vakuum die Fraktionen:

				Methoxylgehalt
I.	Sdp. 70 bis 148°	15 mm	5 g	0 %
II.	Sdp. 148 bis 153°	15 mm	11 g	15,6 %
III.	Sdp. 153 bis 155°	15 mm	35 g	22,5 %
IV.	Sdp. 155 bis 158°	15 mm	43 g	26,3 %
Rückstand			2 g	

In Fraktion I wurde α-Pinen durch das Nitrosochlorid charakterisiert. Fraktion II siedete nach wiederholtem Destillieren über Natrium bei 147 bis 149° (12 mm) und bestand zum größten Teil aus Sesquiterpen. In Fraktion III wurde nach dem Destillieren über Natrium Dillisoapiol (Smp. 44 bis 45°) nachgewiesen. Fraktion IV enthielt Dillapiol, charakterisiert als Tribromdillapiol (Smp. 110°).

Dieselben Blätter waren auch von Schimmel & Co. destilliert, und das Öl, sowie ein Muster der Blätter Prof. Thoms zur Verfügung gestellt worden[2]). Das Blattmaterial war dasselbe, nur mit dem Unterschiede, daß die Basis der Blätter auf beiden Seiten abgerundet war und herzförmige Gestalt besaß. Prof. C. de Candolle ist der Ansicht, daß hier die unteren Blätter noch nicht blühender Exemplare von *Piper acutifolium* Ruiz et Pavon var. *subverbascifolium* vorlagen[1]).

[1]) H. Thoms, Über Maticoblätter und Maticoöle. Apotheker-Ztg. **24** (1909), 411. — Arch. der Pharm. **247** (1909), 591.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 68; Oktober **1909**, 77.

Als Konstanten wurden gefunden: d_{20° 0,939, $\alpha_D + 0^\circ 24'$, $[\alpha]_D + 0^\circ 25{,}5'$. Das Öl enthielt 1 % Säuren und Phenole und sehr viel Sesquiterpene. Der Methoxylgehalt war 4,2 %.

In der untersten Fraktion wurde α-Pinen festgestellt und durch das Nitrosochlorid charakterisiert. Dillapiol, das nur in Spuren anwesend war, ließ sich durch das Bromderivat nachweisen.

Die im Vakuum bei 117 bis 119° (11 mm) siedenden Anteile (n_D 1,4714) bestanden nach der Elementaranalyse aus einem Alkohol $C_{10}H_{16}O$, der den starken Geruch dieses Maticoöls bedingt. Ein weiterer Bestandteil, der etwa 55 % des Öls ausmachte, ist ein Sesquiterpen von den Eigenschaften: d_{20° 0,916, $\alpha_D - 10^\circ 50'$, n_D 1,50542.

282. Öl von Artanthe geniculata.

Die Blätter von *Artanthe geniculata* Miq. (*Piper geniculatum* Sw.), einem als „unechte Jaborandi" in Brasilien bekannten Strauch, liefern kleine Mengen eines hellgrünen ätherischen Öls von gewürzhaftem, etwas minzähnlichem Geruch und scharf brennendem Geschmack[1]).

283. Betelöl.

Oleum foliorum Betle. — Essence de Bétel. Oil of Betle Leaves.

Herkunft. Der im ganzen malaiischen Archipel, sowie im südlichen China verbreitete uralte Gebrauch des Betelkauens besteht darin, daß ein Betelblatt *(Sirih)* von *Piper betle* L. (*Chavica betle* Miq.) zusammen mit Kalk, etwas Gambir (von *Uncaria gambir* Roxb.) und einem Stück Pinangnuß (von *Areca catechu* L.) gekaut wird[2]). Die Betelblätter verdanken ihren gewürzhaft brennenden Geschmack einem ätherischen Öle, das zwar wiederholt dargestellt und untersucht worden ist, irgend eine nennenswerte praktische Verwendung aber noch nicht gefunden hat[3]).

---

[1]) Th. Peckolt, Pharm. Rundsch. (New York) **12** (1894), 286.

[2]) Die Einzelheiten des Betelkauens und die Bestandteile der „Betelapotheke", die fast jede malaiische Familie besitzt, sind von A. Tschirch in seinem Buche „Indische Heil- und Nutzpflanzen" (Berlin 1892) auf Seite 138 beschrieben.

[3]) Über den Anbau der Betelpflanze siehe H. Gilbert, Journ. d'Agriculture tropicale **11** (1911), 227; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 19.

H. H. Mann, D. L. Sahasrabuddhe und V. G. Patwardhan[1]) haben Untersuchungen über die Chemie und die Physiologie der Betelblätter veröffentlicht. Danach werden zum Kauen Blätter mit möglichst hohem Gehalt an ätherischem Öl („Pan oil") bevorzugt. Dieser schwankt von 0,8 bis 1,8 %, und zwar sind die jüngeren Blätter die ölreichsten. Durch Bleichen kann der Ölgehalt der Blätter künstlich erhöht werden. Hierzu läßt man sie ungefähr 8 Tage lang bei Lichtabschluß an einem 29 bis 33° warmen, feuchten Ort liegen. Etwa die Hälfte der Blätter verfault bei dieser Behandlung. In den nicht gebleichten Blättern bleibt der Gehalt an flüchtigem Öl konstant, in den gebleichten Blättern aber vermehrt sich die Ölmenge bedeutend, und zwar von 1,2 auf 4,2 %. Der auf Oxydation beruhende Bleichprozeß geht nur bei Anwesenheit von Säuren vor sich; Spuren Alkali zerstören die Blätter und das ätherische Öl beinahe vollständig.

Eigenschaften. Betelöl ist eine hellgelbe bis dunkelbraune Flüssigkeit von aromatischem, etwas kreosotartigem, an Tee erinnerndem Geruch und brennend scharfem Geschmack. Das spez. Gewicht schwankt zwischen 0,958 und 1,057, und zwar sind die aus frischen Blättern destillierten Öle leichter und heller an Farbe als die aus getrocknetem Material gewonnenen.

Das Drehungsvermögen konnte nur an 6 Ölen ermittelt werden. Von diesen waren 4 linksdrehend (α_D bis $-1°55'$) und 2 rechtsdrehend (α_D bis $+2°53'$).

Die alkoholische Lösung des Betelöls gibt mit Eisenchlorid eine grüne bis blaugrüne Färbung.

Herkunft, Ausbeute, physikalische Eigenschaften und Zusammensetzung der bisher untersuchten Betelöle sind aus der umstehenden Zusammenstellung zu ersehen.

Zusammensetzung. Von den beiden im Betelöl aufgefundenen Phenolen, Betelphenol und Chavicol, ist nur das erstere in allen Ölen enthalten und es ist deshalb als der charakteristische Bestandteil des Öls anzusehen. Chavicol, das nur im Javaöl nachgewiesen worden ist, kommt im Manila- und Siambetelöl nicht vor.

Betelphenol[2]) (Chavibetol), $C_{10}H_{12}O_2$, ist ein dem ihm isomeren Eugenol ähnlich zusammengesetzter Körper, der dieselben Seitenketten, nur in anderer Anordnung enthält. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht

[1]) Mem. Dept. Agric. India, Chem. Series, **3** (1913), 17; **4** (1916), 281; Journ. Soc. chem. Ind. **32** (1913), 922; **35** (1916), 1033.

[2]) Siehe Anm. 1, S. 475.

	Herkunft, Destillationsmaterial und Ausbeute	Spezif. Gewicht	α_D	Bestandteile
I.	Siam[1]). Auf heißen Platten getrocknete Blätter. Ausbeute 0,6 %.	1,024 bei 15°	—	Betelphenol, Cadinen.
II.	Siam[1]). An der Sonne getrocknete Blätter. Ausbeute 0,9 %.	1,020 bei 15°	—	
III.	Manila[2]). Frische Blätter. Ausbeute 0,127 %.	1,044 bei 15°	—	Betelphenol.
IV.	Java[3]). Frische Blätter.	0,959 bei 27°	—1° 45′	Chavicol, Betelphenol, Sesquiterpen.
V.	Java[4]). (Wahrscheinlich frische Blätter.)	0,958 bei 15°	+2° 53′	Nicht untersucht.
VI.	Bombay[5]). Frische Blätter.	0,9404 bei 28°	Schwach linksdrehend	
VII.	Manila.	1,0566 bei 15°	—1° 10′	55 % Phenole; lösl. in 3 Vol. 70 % Alk.
VIII.	Manila.	1,0551 bei 15°, $n_{D20°}$ 1,52146	+0° 40′	52 % Phenole; lösl. in 1,7 Vol. 70 % Alk.
IX.	Java[6]).	1,0325 bei 15°	— 1° 55′	Betelphenol, Allylbrenzcatechin, Cineol, Eugenolmethyläther, Caryophyllen.

unangenehmem, anhaftendem Betelgeruch, der von dem des nahe verwandten Eugenols stark abweicht. Seine Eigenschaften und Verbindungen sind im I. Bd., S. 608, beschrieben.

[1]) J. Bertram u. E. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. **39** (1889), 349. — Bericht von Schimmel & Co. April **1888**, 8; April **1889**, 6; Oktober **1889**, 6; April **1890**, 6; Oktober **1891**, 5.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1891**, 5 und Oktober **1891**, 5.

[3]) J. F. Eykman, Berl. Berichte **22** (1889), 2736.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1893**, 45.

[5]) D. S. Kemp, Pharmaceutical Journ. III. **20** (1890), 749.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 13.

Chavicol[1]), ebenfalls ein Phenol (s. Bd. I, S. 602), ist in dem von Eykman auf Java destillierten Betelöl sicher nachgewiesen worden.

In einem von de Vrij auf Java dargestellten Öle wurde im Laboratorium von Schimmel & Co.[2]) neben Betelphenol ein zweites Phenol gefunden, das wahrscheinlich mit Chavicol identisch ist; die in langen Nadeln kristallisierende Benzoylverbindung schmolz bei 72 bis 73°.

Ein anderes, aus frischen Blättern auf Manila destilliertes Öl, das im Laboratorium von Schimmel & Co.[3]) untersucht wurde, enthielt außer Betelphenol kein anderes Phenol. Das aus dem Öl mit Natronlauge abgeschiedene Phenol siedete ganz einheitlich zwischen 128 und 129° (11 mm) und lieferte ausschließlich die in Blättchen kristallisierende, bei 50° schmelzende Benzoylverbindung des Betelphenols.

Ein weiterer Bestandteil ist das Cadinen $C_{15}H_{24}$. Nachgewiesen wurde dieser Kohlenwasserstoff durch sein bei 118° schmelzendes Dichlorhydrat nur im Siambetelöl[4]).

In den aus frischen Blättern gewonnenen Java-Ölen ist eine ansehnliche Menge niedrig siedender Bestandteile, deren Zusammensetzung noch nicht aufgeklärt ist, enthalten. Es gelang Eykman[1]) nicht, aus der von 173 bis 190° siedenden Fraktion ein reines Terpen von konstantem Siedepunkt abzuscheiden und mit einem der bekannten zu identifizieren. Wahrscheinlich sind mehrere Terpene vorhanden, jedoch kein Pinen. In der Fraktion 190 bis 220° befinden sich Körper von Menthageruch (Menthon oder Menthol?).

Bei dem aus getrockneten Siamblättern destillierten Öl fehlte die niedrig siedende Fraktion ganz, denn unter 200° gingen nur wenige Tropfen über. Läßt sich die Abwesenheit der Terpene in diesem Öl hinreichend durch die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials erklären, so kann man den Grund für das Fehlen des Chavicols im Siam- und Manilaöl einerseits, und das Vorkommen dieses Körpers in Javaöl anderseits vielleicht in den verschie-

[1]) J. F. Eykman, Berl. Berichte **22** (1389), 2736.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1890**, 7.

[3]) Ebenda Oktober **1891**, 5.

[4]) Bertram u. Gildemeister, *loc. cit.*

denen klimatischen oder Bodenverhältnissen der Produktionsländer suchen.

Ein neues, sonst noch in keinem ätherischen Öl aufgefundenes Phenol, und zwar Allylbrenzcatechin, ist von Schimmel & Co.[1]) in einem javanischen Betelöl (Öl IX auf S. 475) nachgewiesen worden. Über seine Eigenschaften und Derivate siehe Bd. I, S. 607.

Dasselbe Öl enthielt noch ein bei 155 bis 162° siedendes, linksdrehendes, nicht näher charakterisiertes Terpen, Cineol (Jodolverbindung, Smp. 112°), Eugenolmethyläther (Veratrumsäure, Smp. 179°) und Caryophyllen (Nitrosat, Smp. 158°). Eine Fraktion von den Eigenschaften des Cadinens wurde bei diesem Öl nicht beobachtet.

Nach J. McLang[2]) sollen die Betelblätter ein stark antiseptisch wirkendes Phenol von schwach phenolischem, nicht unangenehmem Geruch enthalten, das „Aseptosol" genannt wird. Aseptosol (Smp. 15,8°; Erstp. 15,2°; Sdp. 230 bis 231° [750 mm]; $d_{15°}$ 1,0203) gibt gut kristallisierende Alkalisalze und verharzt nicht. Eine Nachprüfung dieser Angaben ist notwendig.

Verfälschung. Aus Holland sind zweimal sogenannte Betelöle angeboten worden, die lediglich aus rohem Campheröl bestanden. Sie stammten offenbar aus derselben Quelle, denn sie stimmten in ihren Eigenschaften nahezu überein: $d_{15°}$ 1,0234 und 1,0253, α_D etwa + 6°, löslich in ungefähr 7 Vol. 80 %igen Alkohols mit geringer Trübung. Auf Impfen mit etwas festem Safrol erstarrten sie bei etwa — 5° [3]).

284. Kissipfefferöl.

Die Samen des in Französisch-Guinea vorkommenden Kissipfeffers von *Piper Famechoni* Heck. geben nach A. Barillé[4]) bei der Extraktion mit Äther 4,47 % eines angenehm riechenden ätherischen Öls, das in der Hauptsache von 255 bis 260° siedet.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 13.

[2]) Chem. Trade Journ. **78** (1926), 560; Chem. Zentralbl. **1927**, I. 320.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1924**, 6.

[4]) Compt. rend. **134** (1902), 1512. — Journ. de Pharm. et Chim. VI. **16** (1902), 106.

285. Öl von Potomorphe umbellata.

In den frischen Blättern von *Potomorphe umbellata* Miq. (*Piper umbellatum* L., Familie der *Piperaceae*) sind 0,05 % eines pfefferartig riechenden und schmeckenden ätherischen Öls gefunden worden[1]).

286. Öl von Ottonia anisum.

Aus 12 Kilo der lufttrocknen Wurzel von *Ottonia anisum* Spreng. (*O. jaborandi* Vell.; *Serronia jaborandi* Guill., Familie der *Piperaceae*), wilde Jaborandi, wurden 10,54 g (= 0,088 %) eines dickflüssigen ätherischen Öls vom spez. Gewicht 1,0356 erhalten. Es besitzt einen eigentümlichen, etwas pfefferähnlichen Geruch und einen stark brennenden, die Zunge lähmenden Geschmack[2]).

Familie: SALICACEAE.

287. Pappelknospenöl.

Herkunft. Aus den Blattknospen der Schwarzpappel, *Populus nigra* L., die früher in den Apotheken als *Oculi* oder *Gemmae Populi* zur Bereitung von Salben Verwendung fanden, erhält man durch Destillation mit Wasserdampf 0,5 bis 0,7 % ätherisches Öl.

Eigenschaften[3]). Pappelknospenöl ist von blaßgelber bis hellbrauner Farbe und angenehmem, etwas an Kamillen erinnerndem Geruch. $d_{15°}$ 0,890 bis 0,910; α_D + 1° 54′ bis + 7° 30′; $n_{D20°}$ 1,498 bis 1,500; S. Z. 2 bis 11; E. Z. 8 bis 19; E. Z. nach Actlg. 18 bis 53. Es ist unlöslich in 70 bis 90 %igem Alkohol, gibt aber mit ½ und mehr Vol. 95 %igen Alkohols manchmal eine klare Lösung; mitunter sind 3,5 bis 10 Vol. 95 %igen Alkohols dazu erforderlich, und selbst dann erfolgt noch flockige Abscheidung von Paraffinen.

Zusammensetzung. Pappelknospenöl destilliert von 255 bis 265°[3]) und besteht nach J. Piccard[4]) in der Hauptsache aus einem von 260 bis 261° siedenden Kohlenwasserstoff $(C_5H_8)_x$,

---

[1]) Th. Peckolt, Pharm. Rundsch. (New York) 12 (1894), 241.

[2]) Derselbe, ebenda 287.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1887, 86; Oktober 1908, 95; Oktober 1912, 89.

[4]) Berl. Berichte 6 (1873), 890 und 7 (1874), 1486.

den er auf Grund einer Dampfdichtebestimmung nach Dumas für ein Diterpen $C_{20}H_{32}$ ansah.

Eine später von F. Fichter und E. Katz[1]) ausgeführte Bestimmung der Dampfdichte dieser Fraktion nach dem Verfahren von Victor Meyer mit dem Lungeschen Gasvolumeter gab auf ein Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, stimmende Zahlen. Dieses besteht vorwiegend aus α-Caryophyllen (Humulen, s. Bd. I, S. 381), dessen Derivate (Nitrosochlorid, Smp. 164 bis 170°; Nitrolpiperidin, Smp. 151 bis 152°; Nitrolbenzylamin, Smp. 132°; Nitrosat, Smp. 162 bis 163°; Nitrosit, blaue Modifikation, Smp. 127°, farblose Modifikation 172°) erhalten wurden.

Außerdem muß in ihm noch ein zweiter Kohlenwasserstoff anwesend sein, da die Ausbeuten an den oben aufgeführten Derivaten bei Verwendung der entsprechenden Fraktion aus Hopfenöl besser sind als aus Pappelknospenöl; auch ist die Rechtsdrehung des Pappelöl-Sesquiterpens wohl auf eine Verunreinigung des α-Caryophyllens mit einem optisch rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff zurückzuführen.

Das Pappelknospenöl enthält außerdem noch etwa 0,5 % Paraffine vom Smp. 53 bis 68°, deren Analysen und Schmelzpunkte auf die Zusammensetzung $C_{24}H_{50}$ und höhere Homologe hinweisen.

Der den angenehmen Geruch des Öls bedingende Körper ging bei der fraktionierten Destillation mit den niedrigst siedenden Anteilen über.

Die Ergebnisse einer Untersuchung, die M. Nakao[2]) an einem mandschurischen Pappelknospenöl ausführte, machen es wahrscheinlich, daß dieses von einer anderen *Populus*-Art abstammte.

Er erhielt aus den Blattknospen durch Wasserdampfdestillation etwa 2 % eines hellgelben Öls mit den Konstanten: $d_{18°}$ 0,9136, $\alpha_D + 7,43°$, $n_{D20°}$ 1,493, S. Z. 2,77, E. Z. 55,91, E. Z. nach Actlg. 69,92. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck stieg die Temperatur schnell bis 175°, bei 250 bis 270° gingen 70 % des Öls über. Bei 8 mm Druck wurde durch Destillation über Natrium ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Sdp. 121 bis 122° [8 mm]; $d_{15°}$ 0,9135; $\alpha_D + 21,22°$; n_D 1,504) gewonnen. Dieses vom Autor „Populen" genannte Sesquiterpen gab ein Chlorhydrat (Smp. 87°), ein Bromhydrat (Smp. 117°) und bei der Dehydrierung mit Schwefel einen Kohlenwasserstoff, dessen Pikrat

[1]) Berl. Berichte **32** (1899), 3183.

[2]) Journ. pharm. Soc. Japan **1924**, Nr. 913; Chem. Zentralbl. **1925**, I. 974.

bei 115° schmolz. Aus der bei 16 mm zwischen 70 und 115° siedenden Fraktion des Öls gewann Nakao durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge einen Alkohol $C_{15}H_{26}O$ (Phenylurethan, Smp. 142°), aus der bei gewöhnlichem Druck bis 175° siedenden Fraktion einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (bildete kein Phenylurethan). Beide Alkohole waren an Valeriansäure gebunden. In den tiefersiedenden Fraktionen wurde Cineol nachgewiesen, aus den höchstsiedenden Anteilen ein Paraffin, Smp. 47°, isoliert.

Familie: MYRICACEAE.

288. Gagelblätteröl.

Herkunft und Eigenschaften. Bei der Destillation der frischen Blätter von *Myrica gale* L. erhielt Rabenhorst[1]) 0,65 % eines bräunlichgelben Öls vom spez. Gewicht 0,876, das bei 17,5° teilweise, und bei 12,5° vollständig zu einer kristallinischen Masse erstarrt.

G. Laloue[2]) destillierte französische, aus der Gegend von Nantes stammende Zweige der Pflanze mit Wasser. Hierbei erhielt er (bezogen auf frische Zweige) 0,0369 % sich auf dem Wasser abscheidendes Öl und durch Ausschütteln des Kohobationswassers noch 0,0083 %, also zusammen 0,045 % Öl. Das direkt abgeschiedene Öl war grünlichgelb gefärbt, hatte einen myrtenähnlichen Geruch und zeigte die Konstanten: $d_{25°}$ 0,8984, $\alpha_{D20°}$ — 5° 16′, S. Z. 3,48, E. Z. 15,5, E. Z. nach Actlg. 50,23. Löslich im halben Volumen 90 %igen Alkohols, von 5 Volumen an Trübung, unlöslich in 80 %igem Alkohol. Beim Abkühlen trübte sich das Öl bei + 5°, wurde bei — 5° vollständig opak, blieb aber noch dünnflüssig und änderte bei — 17° weder Aussehen noch Konsistenz.

Ein von S. S. Pickles[3]) aus einem Gemisch von frischen Blättern und Zweigen in einer Ausbeute von 0,076 % destilliertes, blaßgelbes Öl zeigte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,915, α_D — 5° 17′, S. Z. 7,0, E. Z. 24,7, während ein aus halbtrocknem, beinahe reinem Blättermaterial gewonnenes Destillat (Ausbeute 0,203 %) folgende Eigenschaften hatte: $d_{15°}$ 0,912, α_D — 11° 26′, S. Z. 4,0, E. Z. 19,2, E. Z. nach Actlg. 56,4.

[1]) Repert. Pharm. **60** (1837), 214. — Gmelin, Organ. Chemie, IV. Aufl. Bd. 7, S. 335.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1910**, 61. — Bull. Sciences pharm. **17** (1910), 253.

[3]) Journ. chem. Soc. **99** (1911), 1764.

Durch Destillation der Blätter (oder der ganzen Pflanze?) mit Wasserdampf erhielt M. Schoofs[1]) ein Öl mit folgenden Eigenschaften: d_{15° 0,9068, $[\alpha]_D$ — 8° 46′, n_{D25° 1,4820, S. Z. 1,5, E. Z. 16,3, E. Z. nach Actlg. 39,2. Durch Extraktion des Destillationswassers mit einem bei 50° siedenden Lösungsmittel wurde ein zweites Öl (das Wasseröl) mit folgenden Konstanten gewonnen: d_{15° 0,8965, $[\alpha]_D$ — 5,9°, n_{D25° 1,4656, S. Z. 1,8, E. Z. 16,39, E. Z. nach Actlg. 36,4.

Zusammensetzung. Das von Pickles[2]) untersuchte Blätteröl enthielt etwa 0,75 % eines Paraffins $C_{29}H_{60}$ vom Smp. 63 bis 64°, das sich in der Kälte auf Zusatz von Methylalkohol ausschied. Durch Behandlung mit Sodalösung isolierte er aus dem Öl etwa 2,5 % Fettsäuren, hauptsächlich Palmitinsäure (Smp. 62°). Weitere Bestandteile sind Cineol (Jodolverbindung, Smp. 112 bis 114°) und Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124 bis 125°). Von Cineol und Terpenen enthält das Öl etwa 50 %. Außer Estern von hochmolekularen Fettsäuren findet sich in dem Öl wahrscheinlich ein Gemisch von hochsiedenden Alkoholen und Sesquiterpen vor.

Pharmakologisches. Das von Laloue hergestellte Öl ist von Chevalier[3]) auf seine pharmakologische Wirkung geprüft worden, wobei sich zeigte, daß es ziemlich stark giftig wirkt, sodaß die Verwendung der Blätter[4]) von *Myrica gale* als Emmenagogum und als Abortivum, wie das in West-Frankreich geschieht, nicht ohne Gefahr ist. Die tödliche Menge betrug beim Meerschweinchen bei intraperitonealer Einverleibung 1 ccm pro kg Körpergewicht, ein Hund starb nach einer Dosis von 12 cg pro kg Körpergewicht unter Erscheinungen der totalen Paralyse.

289. Gagelkätzchenöl.

Aus Gagelkätzchen hat C. J. Enklaar[5]) 0,4 bis 0,6 % ätherisches Öl destilliert (d_{15° 0,899; α_D — 5° 36′). Die niedrigst siedenden Anteile (Sdp. 162 bis 163° bei 760 mm; d_{15° 0,862; α_D — 25° 34′)

[1]) Journ. Pharm. de Belgique **3** (1921), 769; Chem. Zentralbl. **1922**, I. 1340.
[2]) Journ. chem. Soc. **99** (1911), 1764.
[3]) Bull. Sciences pharm. **17** (1910), 258.
[4]) Die Blätter sollen auch zur Herstellung von Boonecamp benutzt werden.
[5]) Chem. Weekblad **9** (1912), No. 11.

enthielten Pinen; es war aber Enklaar nicht möglich zu entscheiden, ob α- oder β-Pinen vorlag. Ein Nitrosochlorid wurde nicht erhalten; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstand eine Säure vom Smp. 102 bis 103°, vielleicht dl-Pinonsäure oder verunreinigte l-Nopinsäure. d-α-Phellandren scheint ebenfalls im Öle anwesend zu sein (Smp. des Nitrits 112 bis 113°). Cineol wies Enklaar durch die Darstellung des Hydrobromids und der Jodolverbindung (Smp. 114°) nach. Unter den hochsiedenden Bestandteilen des Gagelkätzchenöls befindet sich ein Sesquiterpen (Sdp. 150 bis 152° bei 17 mm, 263 bis 265° bei 760 mm; $d_{15°}$ 0,928; α_D — 4° 30′), vielleicht Caryophyllen. Schließlich kommt in dem zuletzt überdestillierenden Öl ein schwer flüchtiger, fester Körper vor, der aus Alkohol in schönen, langen Nadeln kristallisiert und den angenehmen, der Pflanze eigentümlichen Geruch besitzt.

290. Wachsmyrtenöl.

Die Wachsmyrte, *Myrica cerifera* L., ein 1 bis 3 m hoher Strauch, der in Nordamerika unter dem Namen „Bayberry" bekannt ist, enthält in ihren Blättern 0,021 % ätherisches Öl[1]) von grünlicher Farbe und sehr angenehmem, aromatisch gewürzigem Geruch. Spez. Gewicht 0,886; α_D — 5° 5′.

Ein von F. Rabak[2]) destilliertes Wachsmyrtenöl zeigte die Konstanten: d 0,9168, $[\alpha]_D$ — 1,5°, $n_{D25°}$ 1,4945, S. Z. 3,5, E. Z. 21, E. Z. nach Actlg. 58. Das Öl löste sich im halben Volumen 90 %igen Alkohols, die Lösung trübte sich auf Zusatz von 2 oder mehr Vol.; in 80 %igem Alkohol war es unlöslich. Die Ausbeute betrug 0,015 % (auf frisches Kraut berechnet?).

291. Comptoniaöl.

Die getrockneten Blätter von *Myrica asplenifolia* Endl. (*Comptonia asplenifolia* Ait.), in Nordamerika „Sweet Fern" genannt (die Pflanze kommt z. B. am Pelikansee in Wisconsin vor), liefern bei der Destillation etwa 0,08 % ätherisches Öl. Es hat einen kräftig gewürzhaften, zimtähnlichen Geruch. Spez.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 73. Vgl. auch Hambright, Americ. Journ. Pharm. 35 (1863), 193.

[2]) Midland Drugg. and pharm. Review 45 (1911), 484.

Gewicht 0,926. Beim Abkühlen durch eine Kältemischung erstarrt das Öl[1]).

Aus teilweise trockenem Kraut gewann H. A. Braun[2]) durch Wasserdampfdestillation 0,02 % (auf das frische Material bezogen) eines dunkelgelben, im Geruch an frisches Heu erinnernden Öls mit folgenden Konstanten: d_{25° 0,8945, α_{D25° — 3° 75′ (190 mm-Rohr), n_{D22° 1,6629 (?). 40 ccm des Öls gaben folgende Fraktionen: bis 100° 5 ccm, 100 bis 150° 4,5 ccm, 150 bis 200° 5,6 ccm, 200 bis 220° 8,2 ccm. In der dritten Fraktion wurden Spuren eines Aldehyds (Semicarbazon, Smp. 249°) nachgewiesen. Die über 100° siedenden Fraktionen enthielten 22,5 bis 28,28 % Ester (berechnet als $C_{10}H_{19}OCOCH_3$). Die Fraktion 200 bis 220° zeigte einen Gehalt an 45,74 % Gesamtalkohol bzw. 17,46 % freiem Alkohol (berechnet als $C_{10}H_{19}OH$).

Familie: JUGLANDACEAE.

292. Walnußblätteröl.

Der aromatische Geruch der frischen Blätter von *Juglans regia* L. ist auf einen Gehalt an ätherischem Öl zurückzuführen. Bei der Destillation geben frische, deutsche Walnußblätter 0,012[3]) bis 0,029 %[4]) eines angenehm tee- und ambraartig riechenden, gelbgrünen bis braunen Öls, das beim Abkühlen Paraffin abscheidet oder fest wird. d_{30° 0,9037[3]) bis 0,9137[5]); α_D inaktiv[5]); S. Z. 9,3[5]) bis 16,8; E. Z. 18,4[3]) bis 27[5]). Löslich in 90 %igem Alkohol unter Abscheidung von Paraffin, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 61 bis 62° schmilzt.

Etwas anders, besonders in bezug auf die optische Drehung verhielt sich ein von Schimmel & Co.[5]) in Barrême (Südfrankreich) destilliertes Öl, bei dem einmal das in der Vorlage direkt abgeschiedene Destillat für sich untersucht wurde, sodann das durch Ausäthern des Destillationswassers gewonnene und endlich das durch Zusammengießen beider erhaltene Gesamtöl.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1890**, 50.
[2]) Journ. Americ. pharm. Ass. **15** (1926), 336.
[3]) H. Haensel, Chem. Zentralbl. **1907**, II. 1620.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1890**, 49.
[5]) Ebenda April **1912**, 127.

	Ausbeute	d_{20°	α_D	n_{D25°	S. Z.	E. Z.	E. Z. nach Actlg.
83% Hauptöl	0,0072%	0,9174	−17°36′	1,49177	3,7	9,3	—
17% Wasseröl	0,0015%	0,9231	−16°12′	1,49366	4,7	9,7	—
100% Gesamtöl	0,0087%	0,9185	−17° 0′	1,49215	—	—	98,5

Familie: BETULACEAE.

293. Birkenrindenöl (Wintergrünöl).

Oleum Betulae lentae. — Essence d'écorce de Bouleau. — Oil of Sweet Birch.

Herkunft und Gewinnung. Die der Familie der *Betulaceae* angehörende *Betula lenta* L. („Cherry birch" auch „Sweet" oder „Black birch") ist ein 15 bis 20 m hoher Baum, der auf gutem Waldboden durch das gesamte südliche Canada und die nördlichen Vereinigten Staaten, westwärts bis Minnesota und Kansas und südwärts bis Georgia nnd Alabama wächst. Gegenwärtig wird das Öl hauptsächlich in Connecticut und Tennessee erzeugt[1]).

Auf einem Acker Land stehen gewöhnlich 10 bis 20 Bäume, die der Destillateur manchmal für 10 Cents das Stück kauft. Die Bäume, die einen Durchmesser von 12 bis 24 Zoll haben, werden gefällt, wenn sie im Saft stehen, und von der Rinde befreit. Der in Schneidemaschinen zerkleinerten Rinde wird oft etwas Wintergrünkraut, dort „Mountain tea" genannt, beigefügt. Mitunter werden auch Zweige zur Destillation verwendet.

Abends werden die Apparate mit Wasser und Rinde gefüllt und mit Hilfe eines kleinen Feuers über Nacht bis zum Beginn der Destillation am andern Tage warm gehalten. Die Ausbeute beträgt ungefähr 5 lbs. Öl von 1 t Rinde. Die Destillationszeit dauert von Mai bis Ende September[1]).

Die Destillierblase ist primitivster Art. Sie besteht aus hölzernen Brettern, ist etwa 2½ Fuß weit, 3 Fuß tief und 7 bis 8 Fuß lang. Der Boden besteht aus verzinktem Eisen und ist mit entsprechender Dichtung angenagelt. Das Ganze steht auf einem gemauerten Fundament, das gleichzeitig als Feuerraum dient. Die Rinde liegt auf Latten, die etwa 4 Zoll über dem Boden angebracht sind. Eiserne Rohre von 1 Zoll im Durch-

[1]) A. F. Sievers, U. S. Dept. of Agriculture, Techn. Bull. No. 16, v. Jan. 1928, S. 25.

messer verbinden die Destillierblase mit dem Kühltrog, der von einem Bach gespeist wird. Als Vorlage dient eine blecherne Konservenbüchse, die in einem größeren Behälter steht. Das überfließende, ölhaltige Wasser wird der Destillierblase durch ein besonderes Rohr wieder zugeführt.

Der Destillateur verkauft sein Öl, sobald er davon 2 bis 10 Pfund fertig hat, gewöhnlich an den nächsten Landkaufmann. Mitunter geht er auch weiter, um einen besseren Preis zu erzielen. Diese Aufkäufer versenden das Öl entweder direkt nach New York oder verkaufen es an Kräuterhändler.

Schon W. Procter[1]) hat erkannt, daß das ätherische Öl in der Rinde nicht fertig gebildet vorhanden ist, sondern durch Wechselwirkung zweier Stoffe unter dem Einfluß von Wasser entsteht, ähnlich wie die Bildung des ätherischen Öls der bitteren Mandeln, des Senfs usw. stattfindet. Nach späteren Untersuchungen von A. Schneegans[2]) und J. E. Gerock[3]) sollte das mit 1 Mol. Wasser kristallisierende Glucosid Gaultherin $C_{14}H_{18}O_8$ durch das Ferment Betulase in Zucker und Salicylsäuremethylester gespalten werden.

Wie M. Bridel[4]) jedoch feststellte, kommt dem jetzt Monotropitin (Monotropitosid) genannten Glucosid die Formel $C_{19}H_{26}O_{12}$ zu, das durch das Ferment „Primverosidase" in die Biose Primverose und Salicylsäuremethylester gespalten wird.

Auf diese Verhältnisse ist bei der Gewinnung Rücksicht zu nehmen. Nach Kennedy[5]) gilt eine der Destillation vorausgehende zwölfstündige Mazeration des Destilliermaterials als unerläßlich für eine gute Ausbeute an Öl. Diese beträgt für jede Tonne zu 2240 Pfund Birkenrinde ungefähr 5 Pfund Öl = 0,23 %, von der gleichen Gewichtsmenge Wintergrün *(Gaultheria procumbens)* aber etwa 18 Pfund Öl = 0,83 %. Bei rationell geleiteter Destillation können jedoch bis 0,6 % aus der Rinde erhalten werden.

---

[1]) Americ. Journ. Pharm. 15 (1843), 241.

[2]) Schneegans, Arch. der Pharm. v. Elsaß-Lothr. 23 (1896), Nr. 17; Chem. Zentralbl. 1897, I. 326.

[3]) Schneegans u. Gerock, Arch. der Pharm. 232 (1894), 437. — Vgl. auch P. Karrer u. H. Weidmann, Helvet. chim. acta 3 (1920), 261.

[4]) Compt. rend. 177 (1923), 642; 178 (1924), 1310. — Journ. de Pharm. et Chim. VII. 5 (1923), 217; VIII. 3 (1926), 205.

[5]) Americ. Journ. Pharm. 54 (1882), 49.

Zur Feststellung der günstigsten Bedingungen für die Gewinnung des Öls sind von E. F. Ziegelmann[1]) Versuche angestellt worden. Beim Arbeiten mit kleinen Mengen erhielt er die besten Ausbeuten, und zwar von 0,62 % nach zwölfstündiger Mazeration bei Zimmertemperatur. Durch längeres Stehenlassen wurde die Ausbeute nicht beeinflußt; geschah dies jedoch bei 40 bis 50°, so wurde sie etwas geringer; bei Destillation ohne Mazeration war die Ausbeute bedeutend kleiner. Bei Verarbeitung größerer Mengen lieferte Birkenrinde eine Ausbeute von 0,306 %; durch Kohobieren wurde aus den Destillationswässern noch 0,076 % Öl gewonnen.

Eigenschaften. Da Birkenrindenöl und Wintergrünöl praktisch fast dieselben Eigenschaften haben, so wurden früher beide Öle häufig nicht auseinander gehalten, auch wurden Birkenrinde und Wintergrünkraut sehr oft zusammen destilliert. Jetzt müssen sie in den Vereinigten Staaten nach dem „Pure Food and Drugs Act" von 1906 streng auseinander gehalten werden, da die Bezeichnung Wintergrünöl für Birkenrindenöl als eine Verletzung des Gesetzes angesehen wird.

Birkenrindenöl ist eine farblose oder gelbliche, manchmal durch Spuren von Eisen rötlich gefärbte Flüssigkeit. Im Geruch und Geschmack ist es von reinem Methylsalicylat kaum zu unterscheiden; es ist jedoch im Geruch von dem Öle von *Gaultheria procumbens* deutlich verschieden. Das spez. Gewicht liegt zwischen 1,180 und 1,189[2]). Birkenrindenöl ist im Gegensatz zu dem schwach linksdrehenden Gaultheriaöl optisch inaktiv. $n_{D20°}$ 1,5360 bis 1,5376. E. Z. 356 bis 365 = 97 bis 99 % Methylsalicylat. Mit dem 5- bis 8fachen Volumen 70 %igen Alkohols gibt es bei gewöhnlicher Temperatur eine klare Lösung. Es löst sich in mäßig konzentrierter Kalilauge sofort zu leicht löslichem Estersalz, aus dem man es durch Säuren unverändert wieder abscheiden kann; das mit Natronlauge entstehende Estersalz ist dagegen schwer löslich. Beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali werden beide Estersalze verseift.

Mit Birkenrindenöl geschütteltes Wasser gibt mit Eisenchlorid eine tief violette Färbung. Bei der Destillation über freiem Feuer geht das Birkenrindenöl von 218 bis 221° über.

[1]) Pharm. Review **23** (1905), 83.

[2]) Ziegelmann hat bei selbst dargestellten Ölen die Dichten $d_{15°}$ 1,1578 bis 1,1786 ($d_{25°}$ 1,1502 bis 1,171) beobachtet, was wahrscheinlich auf irgend einen außergewöhnlichen Umstand bei der Darstellung zurückzuführen ist. Derartig niedrige spezifische Gewichte kommen bei der Gewinnung im großen niemals vor.

Ein reines, aus Amerika stammendes Birkenrindenöl hatte nach A. Chiris[1]) folgende Konstanten: $d_{15°}$ 1,1864, $\alpha \pm 0$, $n_{D20°}$ 1,53676, S. Z. 2,8, E. Z. 359,8, Methylsalicylat 97,7 %, löslich in 8 Vol. 70 %igen und in 4,5 Vol. 75 %igen Alkohols bei 20°.

Zusammensetzung. Da, wie bereits erwähnt, früher im Handel durchaus kein Unterschied zwischen Birkenrindenöl und Gaultheriaöl gemacht wurde (und auch heute noch vielfach nicht), so ist es zweifelhaft, ob die Salicylsäure von A. Cahours[2]) in einem Birkenrindenöl oder einem Gaultheriaöl entdeckt worden ist. Jedenfalls kann man aber als sicher annehmen, daß Procter die beiden Öle scharf auseinander gehalten hat. Unzweifelhaft ist ferner, daß Cahours ein stark verfälschtes Öl in Händen hatte, denn er fand 10 % eines bei 160° siedenden Terpens (wohl Terpentinöl), „Gaultherilen". Aus den neueren, an echten Ölen gemachten Untersuchungen geht aber hervor, daß Terpene in keinem der beiden Öle vorkommen.

Nach F. B. Power und C. Kleber[3]) besteht das Birkenrindenöl zu 99,8 %[4]) aus Methylsalicylat[5]). Schüttelt man das mit Äther verdünnte Öl wiederholt mit einer 7,5 % Kali enthaltenden Lauge durch, so geht das Methylsalicylat als Kaliummethylsalicylat in die wäßrige Lösung und kann leicht von den anderen in Äther gelösten Bestandteilen getrennt werden. Die nach Verdunsten des Äthers zurückbleibende, halbfeste Masse wird durch Wasserdampfdestillation in zwei Bestandteile zerlegt. Der nicht flüchtige Rückstand erstarrt beim Erkalten. Er ist in Äther leicht, in Alkohol schwerer löslich, kristallisiert in Blättchen, ist beständig gegen Schwefelsäure und Salpetersäure und besteht aus einem Paraffin, das nach der Elementaranalyse

[1]) Les Parfums de France **1924**, 183.

[2]) Ann. de Chim. et Phys. III. **10** (1844), 327. — Liebigs Annalen **48** (1843), 60 u. **52** (1844), 327.

[3]) Pharm. Rundsch. (New York) **13** (1895), 228.

[4]) Ziegelmann *(loc. cit.)* fand bei selbst dargestellten Ölen nur 90,2 bis 97,83 % Ester, ein Befund, der vermutlich auf unvollständige Verseifung zurückzuführen ist.

[5]) Die Behauptung von H. Trimble u. H. J. M. Schröter (Americ. Journ. Pharm. **61** [1889], 398 und **67** [1895], 561), daß im Gaultheriaöl und im Birkenöl Benzoesäure, Äthylalkohol und ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ enthalten seien, ist, wie Power (Pharm. Rundsch. [New York] **7** [1889], 283), sowie Power u. Kleber (ebenda **13** [1895], 228) nachgewiesen haben, falsch.

und nach seinem bei 65,5° liegenden Schmelzpunkt als Triacontan, $C_{30}H_{62}$, anzusehen ist. Der mit Wasserdampf flüchtige Teil ist leicht löslich in 80 %igem Alkohol, siedet bei 230 bis 235° (unter 25 mm Druck bei etwa 135°) und ist nach der Formel $C_{14}H_{24}O_2$ zusammengesetzt. Dieser Körper ist ein Ester, der beim Verseifen in seine Komponenten, den Alkohol $C_8H_{16}O$ und die Säure $C_6H_{10}O_2$ zerfällt.

Im Birkenrindenöl (auch im Wintergrünöl und im Methylsalicylat) will A. R. Albright[1]) Phenol C_6H_5OH durch ein sehr kompliziertes Verfahren nachgewiesen haben.

Prüfung. Da Birkenrinden- und Wintergrünöl die schwersten aller bekannten ätherischen Öle sind, so hat die Gegenwart von fremden Ölen sowie von Petroleum stets eine Erniedrigung des spez. Gewichts zur Folge. Auch wird durch die meisten Verfälschungsmittel die Löslichkeit in 70 %igem Alkohol vermindert oder aufgehoben. Einen bequemen Nachweis von Verfälschungen ermöglicht die Eigenschaft des Methylsalicylats, mit Kali ein wasserlösliches Salz ($C_6H_4[OK]COOCH_3$) zu bilden.

Man verfährt dabei zweckmäßig folgendermaßen: 1 ccm des zu prüfenden Birkenrinden- oder Wintergrünöls wird in einem geräumigen Probierzylinder mit 10 ccm einer 5 %igen Kalilauge übergossen und gut damit durchgeschüttelt. Es entsteht, wenn das Öl rein war, eine klare, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit. Bei Gegenwart fremder Öle oder von Petroleum, Chloroform usw. wird die Mischung getrübt erscheinen, und es werden sich nach ruhigem Stehen Tropfen an der Oberfläche oder am Grunde der Flüssigkeit abscheiden.

Auf diese Weise lassen sich noch 5 % fremder, nichtphenolischer Bestandteile sichtbar machen. Da der Geruch des Methylsalicylats bei der Verseifung vollständig verschwindet, so kann die Art der Verfälschung meistens durch den Geruch des verseiften Öles erkannt werden.

Der Gehalt an Methylsalicylat kann entweder durch Abscheiden und Wägen der Salicylsäure, oder titrimetrisch bestimmt werden.

Zur quantitativen Gewichtsbestimmung[2]) werden 1,5 bis 2 g des Öls in einem Kölbchen von 50 ccm Inhalt mit einem geringen Überschuß von konzentrierter Natronlauge verseift. Hierauf bringt man die Flüssigkeit in einen

---

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. 39 (1917), 820; Bericht von Schimmel & Co. 1918, 75.

[2]) B. H. Ewing, Proceed. Americ. pharm. Assoc. 40 (1892), 196.

Scheidetrichter, versetzt mit Salzsäure im Überschuß und schüttelt die freigemachte Salicylsäure mit Äther aus. Um Spuren von Kochsalz aus der Ätherlösung zu entfernen, schüttelt man diese mit Wasser durch und verdampft sie in einer tarierten Schale auf dem Wasserbade. Die zurückbleibende Salicylsäure wägt man, nachdem man sie bis zum konstanten Gewicht über Schwefelsäure getrocknet hat.

Diese Bestimmung setzt ein reines Öl voraus, denn fremde Zusätze, wie etwa Sassafrasöl, würden mit in die ätherische Lösung gehen und teilweise mit der Salicylsäure beim Verdampfen zurückbleiben und mit gewogen werden.

Die Menge der Salicylsäure kann man auch nach der Methode von J. Messinger und G. Vortmann[1]) ermitteln. Sie beruht darauf, daß Salicylsäure bei Gegenwart von viel Alkali durch eine Jodlösung von bekanntem Gehalt in jodierte Dijodsalicylsäure umgewandelt wird. Die Menge des nicht verbrauchten Jods wird durch Titration mit volumetrischer Thiosulfatlösung zurückgemessen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

Die Anwendung dieses Verfahrens auf Wintergrünöl wird von E. Kremers und M. James[2]) befürwortet.

Eine gewogene Menge des Öls verseift man mit Normal-Kalilauge und sorgt dafür, daß auf 1 Mol. Methylsalicylat mindestens 7 Mol. Kaliumhydroxyd kommen. Dann verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser genau auf 250 oder 500 ccm. Von dieser Lösung bringt man 5 oder 10 ccm in ein Kölbchen und erwärmt auf etwa 60°. Nunmehr fügt man so lange $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung hinzu, bis eine entschieden gelbe Farbe bestehen bleibt. Beim Schütteln entsteht ein tief rot gefärbter Niederschlag. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Wasser auf 250 oder 500 ccm verdünnt. In einem aliquoten Teile des Filtrats, etwa in 100 ccm, wird der Überschuß des Jods durch Titrieren mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung bestimmt.

$$\frac{\text{1 Mol. Methylsalicylat}}{\text{6 Atome Jod}} = \frac{151{,}64}{759{,}2} = 0{,}19974314.$$

Durch Multiplikation der gefundenen Jodmenge mit dem Faktor 0,19974314 findet man die entsprechende Menge Methylsalicylat, woraus sich der Prozentgehalt im Öle leicht berechnen läßt.

Am einfachsten orientiert man sich über den Gehalt des Öls an Methylsalicylat durch die Bestimmung der Esterzahl, aus

---

[1]) Berl. Berichte **22** (1889), 2321 und **23** (1890), 2755. Über die Brauchbarkeit der Methode vgl. W. Fresenius u. L. Grünhut, Ztschr. f. analyt. Chem. **38** (1899), 292 sowie J. Messinger, Journ. f. prakt. Chem. II. **61** (1900), 237.

[2]) Pharm. Review **16** (1898), 130.

der sich dann leicht der Gehalt an Ester berechnen läßt (vgl. Bd. I, S. 723). Zu beachten ist hierbei, daß man das Öl mit einem großen Überschuß von Alkali (30 ccm alkoholische Halbnormal-Kalilauge auf etwa 1,5 g Öl) 2 Stunden lang kochen muß, da sonst leicht zu niedrige Resultate erhalten werden.

Ein gutes Öl enthält mindestens 97 % Methylsalicylat.

Zur Unterscheidung des Birkenrindenöls von Gaultheriaöl und von Methylsalicylat sind verschiedene Farbreaktionen vorgeschlagen worden, und zwar von J. C. Umney[1]) (alkoholische Vanillinlösung und Schwefelsäure), von C. N. Watson und L. E. Sayre[2]) (Überschuß von Schwefelsäure oder Heliotropinlösung und Schwefelsäure, oder Chloralhydrat und Schwefelsäure) und von C. H. LaWall[3]) (Anilinacetat). Hierbei bleibt das künstliche Öl farblos oder es wird gelb gefärbt, während Birkenrinden- und Gaultheriaöl verschieden rote oder grüne Färbungen annehmen sollen. In Wirklichkeit sind diese Farbreaktionen höchstens zu gebrauchen, wenn es sich um die Unterscheidung des natürlichen Öls vom künstlichen handelt; sie versagen aber, wenn Birkenrindenöl von Gaultheriaöl unterschieden werden soll oder wenn Gemische von natürlichen Ölen mit Methylsalicylat vorliegen. Vergleiche hierüber Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1915**, 15; H. Grell, Americ. Perfumer **10** (1915), 33 und C. H. LaWall, *loc. cit.*

Statistik[4]). Im Jahre 1909 wurden in den Vereinigten Staaten 30400 kg, 1914 18700 kg und 1919 nur noch 9800 kg Birkenrindenöl erzeugt. Nach 1919 werden vom Censusbericht keine Zahlen mehr veröffentlicht.

294. Birkenknospenöl.

Herkunft und Gewinnung. Die harzigen Blattknospen der Weißbirke, *Betula alba* L., enthalten eine verhältnismäßig große Menge eines angenehm balsamisch riechenden Öls, das zuerst

[1]) Perfum. Record **5** (1914), 60; Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 27.

[2]) Journ. Americ. pharm. Assoc. December **1914**, 1, 658.

[3]) Americ. Journ. Pharm. **92** (1920), 891; Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 51.

[4]) Chem. Industrie **51** (1928), 591.

von H. Haensel[1]) dargestellt worden ist. Die Knospen geben bei der Destillation eine Ausbeute von 3,5 bis 8 %.

Eigenschaften[2]). Birkenknospenöl ist eine gelbe, etwas dickliche Flüssigkeit, die bisweilen schon bei Zimmertemperatur von ausgeschiedenen Paraffinkristallen durchsetzt ist. Beim Abkühlen des Öls scheiden sich zunächst Kristalle von Paraffin ab und schließlich erstarrt das Ganze zu einer festen Masse. d_{15° 0,962 bis 0,979; α_D — 2 bis — 15°; n_{D20° 1,5015 bis 1,5045; S. Z. 1 bis 4; E. Z. 35 bis 77; E. Z. nach Actlg. 140 bis 183. Löslich in 1 bis 2 Vol. 80 %igen und 0,25 Vol. 90 %igen Alkohols, manchmal klar, oft aber unter Paraffinabscheidung, die bei Mehrzusatz des Lösungsmittels immer eintritt.

Da der Paraffingehalt des Öls beim Gebrauch vielfach stört, haben Schimmel & Co.[3]) ein stearoptenfreies Öl hergestellt und bringen es unter der Bezeichnung „Birkenknospenöl, leichtlöslich“ in den Handel. Es ist mit 80 %igem Alkohol in jedem Verhältnis klar mischbar. Die übrigen Eigenschaften eines solchen stearoptenfreien Öls waren: d_{15° 0,9756, α_D — 6° 20′, n_{D20° 1,50092, S. Z. 2,7, E. Z. 56,9, E. Z. nach Actlg. 185,0. Das dabei als Nebenprodukt erhaltene Paraffin schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 48°[4]).

Zusammensetzung. Nach H. von Soden und F. Elze[5]) enthält das Öl einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{24}O$, den sie Betulol genannt haben. Zur Isolierung des Betulols diente der saure Phthalsäureester, der sich leicht beim Erwärmen des Öls in Benzollösung mit Phthalsäureanhydrid bildet. Eigenschaften und Verbindungen des Betulols, das nach der Untersuchung von F. W. Semmler, K. G. Jonas und W. Richter[6]) zur Gruppe der bicyclischen Terpenalkohole vom Terpentypus gehört, sind im I. Bande auf S. 490 beschrieben.

Der Gehalt eines untersuchten Öls an freiem Betulol betrug etwa 47 %. Ein anderes Öl enthielt 73,2 % Gesamtbetulol, davon

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1902**, II. 1208.

[2]) Vgl .Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1905**, 13 und Oktober **1909**, 21.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 16.

[4]) von Soden und Elze geben für das Paraffin den Schmelzpunkt 50° an. Berl. Berichte **38** (1905), 1638.

[5]) Berl. Berichte **38** (1905), 1636.

[6]) Ebenda **51** (1918), 417.

waren 29,6 % verestert und 47,1 % frei. Das veresterte Betulol ist zum Teil an Essigsäure gebunden, zum Teil vielleicht an Ameisensäure[1]).

Verfälschung. Über beobachtete Verfälschungen mit Salicylsäuremethylester, Cedernholzöl und Phthalsäureester berichten Schimmel & Co.[2]).

295. Birkenblätteröl.

H. Haensel[3]) erhielt bei der Destillation der Birkenblätter von *Betula alba* L. 0,04 bis 0,049 % Öl, das bei höherer Temperatur flüssig, bei niederer fest ist. $d_{35°}$ 0,9074 und $d_{80°}$ 0,8683; S. Z. 99 und 30; V. Z. 146,7 und 111; optisch inaktiv. Es enthält ein in Blättchen (aus heißem Alkohol) kristallisierendes, bei 49,5 bis 50° schmelzendes Paraffin.

296. Weißbirkenrindenöl.

Wie die Knospen und Blätter der Weißbirke, *Betula alba* L., so enthält auch die Rinde ein ätherisches Öl, das in einer Ausbeute von 0,052 % daraus gewonnen worden ist[4]). Es riecht ähnlich dem Knospenöl, ist braun von Farbe und wird bei Abkühlung durch Kristallausscheidung trübe. $d_{22°}$ 0,8953 und $d_{20°}$ 0,9003; α_D —12,08°; S. Z. 13,3 und 9,1; E. Z. 11,5 und 11,4; E. Z. nach Actlg. 56,9 und 36,5. Es enthält Palmitinsäure und ein wahrscheinlich monocyclisches Sesquiterpen von folgenden Eigenschaften: Sdp. 255 bis 256° (744 mm), $d_{20°}$ 0,8844, α_D — 0,5°. Es addiert in ätherischer Lösung 1 Mol. Salzsäure. Das dunkelgefärbte, flüssige Chlorhydrat ($d_{20°}$ 0,9753) gibt beim Kochen mit entwässertem Natriumacetat einen bei 258 bis 260° (747 mm) siedenden Kohlenwasserstoff vom spezifischen Gewicht 0,8898 bei 20°.

297. Haselnußblätteröl.

Die Blätter des Haselnußstrauchs, *Corylus avellana* L., enthalten ein gewürzhaft riechendes ätherisches Öl, das in einer

[1]) H. Haensel, Chem. Zentralbl. 1909, II. 1556.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. 1927, 7.
[3]) Apotheker-Ztg. 19 (1904), 854. — Chem. Zentralbl. 1908, I. 1837.
[4]) H. Haensel, Chem. Zentralbl. 1907, II. 1436.

Ausbeute von 0,0425 % (trockne Blätter) daraus gewonnen worden ist[1]). d_{25° 0,8844; S. Z. 60,4; E. Z. 24,6; E. Z. nach Actlg. 158. Es beginnt bei + 30° zu erstarren und enthält 18 % Palmitinsäure und ein bei 49 bis 50° schmelzendes Paraffin.

298. Hainbuchenblätteröl.

Aus dem mit Hilfe von Wasserdampf aus Hainbuchenblättern von *Carpinus betulus* L. erhaltenen Destillat gewannen Th. Curtius und H. Franzen[2]) α,β-Hexylenaldehyd, $C_6H_{10}O$. Art der Gewinnung, Eigenschaften und Verbindungen sind im I. Band, S. 508 nachzusehen. Dieser „Blätteraldehyd" wurde auch in den Blättern zahlreicher anderer Pflanzen nachgewiesen, und da er in keinem der von Curtius und Franzen daraufhin geprüften Blätter fehlte, kann man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß er ein Bestandteil aller grüner Pflanzen ist.

In den Hainbuchenblättern sind außerdem nachgewiesen: Formaldehyd, Acetaldehyd, n-Butylaldehyd und mehrere höhere Homologe des α,β-Hexylenaldehyds, Ameisensäure, Essigsäure und eine dem α,β-Hexylenaldehyd nicht entsprechende Hexylensäure.

Familie: ULMACEAE.

299. Öl von Celtis reticulosa.

Das Holz von *Celtis reticulosa* Miq. wird unter die Riechhölzer Javas[3]) gerechnet, weil es als Bestandteil von Räucherungsgemischen und Schminken Verwendung findet. Der Geruch des skatolhaltigen, harten, gelben, braun bis schwarz moirierten Holzes ist jedoch keineswegs angenehm, worauf auch die einheimische Bezeichnung *„Kaju tai"* (Dreckholz) hindeutet. Der Skatolgehalt ist von Dunstan und von Greshoff[4]) nachgewiesen worden. Der Fäkalgeruch nimmt jedoch beim Trocknen stark

[1]) H. Haensel, Apotheker-Ztg. **24** (1909), 283.

[2]) Liebigs Annalen **390** (1912), 89.

[3]) W. R. Dunstan, Pharmaceutical Journ. III. **19** (1889), 1010; Berl. Berichte **22** (1889), 441. Ref.

[4]) Mededeelingen uit 's Lands Plantentuin **25** (1898), 175.

ab. In einem solchen alten Holze konnte W. G. Boorsma[1]) Skatol nicht auffinden. Die widrig riechenden Extrakte mit Petroläther und Äther gaben keine Skatol- und Indolreaktionen, doch lieferte das alkoholische Extrakt einen stickstoffhaltigen Körper, der vielleicht zu dem Skatol in Beziehung steht.

Im Stammholz kommt nach C. A. Herter[2]) auch Indol vor. Der Gehalt an Skatol, das sich im Holze der Zweige, Rinde und Wurzeln nicht findet, betrug 0,01 %.

300. Öl von Celtis Durandii.

Während das frische Holz von *Celtis Durandii* Engl. fast geruchlos ist, verbreitet es, wenn es in Fäulnis übergegangen ist, einen durchdringenden Skatolgeruch. Eine Probe dieses Holzes, das ihnen von Prof. Zimmermann, dem Leiter des Botanischen Gartens zu Amani in Deutsch-Ostafrika, zugeschickt worden war, wurde von Schimmel & Co.[3]) untersucht. Das rotbraune, stellenweise mit glänzenden Kristallen bedeckte Holz wurde mehrere Male mit Äther abgewaschen, der nach dem Verdunsten eine rotbraune Kristallmasse zurückließ, die dann mit Wasserdampf ausdestilliert wurde. Auf diese Weise erhielt man aus 112 g Holz 1,2 g = 1 % weißer Kristalle, die sich durch ihren Geruch, den bei 95° liegenden Schmelzpunkt und das bei 168° schmelzende Chlorhydrat als Skatol erwiesen.

Familie: MORACEAE.

301. Hopfenöl.

Oleum Humuli Lupuli. — Essence de Houblon. — Oil of Hops.

Herkunft und Gewinnung. Hopfenöl wird durch Destillation sowohl der den Hopfen darstellenden weiblichen Blütenkätzchen als auch der „Lupulin" genannten Drüsenhaare von *Humulus Lupulus* L. gewonnen. Die Ausbeute beträgt beim Hopfen 0,5

[1]) Bulletin du Département de l'Agriculture aux Indes Néerlandaises **1907**, Nr. 7, 32. Pharmacologie III. Boorsma nennt als Stammpflanze *Celtis reticulata* Miq., während im Index Kewensis aufgeführt sind *Celtis reticulosa* Miq. = *C. cinnamomea* Lindl. = *C. reticulata* Torr.

[2]) Journ. biol. Chem. **5** (1909), 489; Apotheker-Ztg. **24** (1909), 885.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 80; April **1914**, 124.

bis über 1 %, beim Lupulin bis 3 % Öl. Letzteres ist jedoch von weniger angenehmem Geruch und deshalb minderwertig. F. Rabak[1]) gewann bei zahlreichen Destillationen von nordamerikanischen Hopfensorten nur 0,14 bis 0,38 % Öl; auffallend ist aber, daß er auch bei böhmischem Hopfen nur Ausbeuten von 0,23 bis 0,32 %[2]) erzielte. Die Destillationswässer — besonders die des Lupulins — sind stark sauer und enthalten Baldriansäure (Personne) und wahrscheinlich auch Buttersäure (Ossipoff).

Zur Destillation ist ungeschwefelter Hopfen zu verwenden, da sonst das Destillat schwefelhaltig und übelriechend wird.

Eigenschaften. Hopfenöl ist eine hellgelbe bis rotbraune, dünne, sich bei längerem Stehen verdickende Flüssigkeit von aromatischem Geruch und nicht bitterem Geschmack. d_{15° 0,855[3]) bis 0,899; α_D —1° bis +2° 27′; n_{D20° 1,4852 bis 1,4936; S. Z. 0,5 bis 10; E. Z. 13 bis 40; E. Z. nach Actlg. 18 bis 46. In Alkohol ist das Öl sehr schwer löslich, und besonders ältere Öle geben selbst mit 95 %igem Alkohol keine klaren Lösungen, was wahrscheinlich auf Polymerisationsprodukte des im Öle enthaltenen Myrcens zurückzuführen ist.

Rabak[1]) beobachtete bei nordamerikanischen Hopfenölen folgende Konstanten: d_{20° 0,823 bis 0,877, n_{D20° 1,4705 bis 1,4856, S. Z. 1,0 bis 3,6, E. Z. 44,4 bis 61, löslich in 3 bis 5,4 Vol. 94 %igen Alkohols.

Nach demselben Autor[4]) hatten kalifornische Hopfenöle, aus frischem Lupulin mit 0,72 % und aus frischem Hopfen mit 0,23 % Ausbeute gewonnen, folgende Eigenschaften: d_{20° 0,8312 und 0,8265, α_D — 0,73 und —0,73°, n_{D20° 1,4735 und 1,4720, 1 Vol. absoluter Alkohol löste 0,95 und 0,9 Vol. Öl mit leichter Trübung, S. Z. 0,91 und 1,06, E. Z. 41,3 und 41,4. Beide Öle waren strohgelb und zeichneten sich durch ihren strengen, aromatischen, angenehmen Hopfengeruch aus. Die aus getrock-

---

[1]) F. Rabak, Journ. of agricult. Research, Dept. of Agric., Washington 2 (1914), 115; Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 32.

[2]) Die abweichenden Ölausbeuten erklären sich u. a. wohl durch Verschiedenheit in Reifegrad und Trockenheit des Hopfens.

[3]) A. C. Chapman [Journ. chem. Soc. **83** (1903), 505. — Pharm. Review **21** (1903), 155] beobachtete an einem Öle d_{15° 0,8403.

[4]) Americ. Perfumer **22** (1927), 6.

netem Hopfen gewonnenen Handelsöle hatten andre Konstanten und ein weniger angenehmes Aroma.

Über den Einfluß der verschiedenen Hopfensorten auf den Geruch und Geschmack des Bieres hat H. Lüers[1]) Beobachtungen angestellt.

Zusammensetzung. Obwohl Hopfenöl schon früher häufig Gegenstand der chemischen Untersuchung[2]) gewesen ist, so war durch sie auch nicht ein einziger Bestandteil isoliert und erkannt worden. Erst durch die späteren Arbeiten wurde die Zusammensetzung des Öls ermittelt.

In der niedrigst siedenden Fraktion war von A. C. Chapman[3]) neben Dipenten ein leichter, myrcenähnlicher Kohlenwasserstoff, der der Reihe der olefinischen Terpene angehörte, gefunden worden. Er lieferte bei der Hydratation nach Bertram und Walbaum einen lavendelartig riechenden Ester.

Wie F. W. Semmler und W. Mayer[4]) später nachwiesen, besteht dieser Kohlenwasserstoff wirklich aus Myrcen, das durch Überführung in Dihydromyrcen und dessen bei 87 bis 88° schmelzendes Tetrabromid sowie durch die Umwandlung in Myrcenol als solches gekennzeichnet wurde.

In den mittleren Fraktionen fand Chapman[3]) Linalool, ferner eine flüchtige Säure $C_9H_{18}O_2$ in Esterform, wahrscheinlich Isononylsäure. Vermutet wurde die Anwesenheit eines Geranylesters.

Ein großer Teil des Hopfenöls besteht aus einem bei 263 bis 266° siedenden Sesquiterpen vom spez. Gewicht 0,900 bei 15°. Durch Fraktionieren erhält man es entweder schwach links- oder rechtsdrehend, im ganz reinen Zustande wird es daher wohl inaktiv sein. Von diesem Sesquiterpen hatte Chapman[5]) Derivate erhalten, die denen des Caryophyllens zwar ähnlich

[1]) Wochenschr. f. Brauerei **44** (1927), 588.

[2]) Payen u. Chevallier, Journ. de Pharm. 8 (1822), 214 u. 538. — R. Wagner, Journ. f. prakt. Chem. **58** (1853), 351. — J. Personne, Compt. rend. **38** (1854), 309. — G. Kühnemann, Berl. Berichte **10** (1877), 2231; Chem. Zentralbl. **1878**, 573. — J. Ossipoff, Journ. f. prakt. Chem. II. **28** (1883), 447; **34** (1886), 238.

[3]) Journ. chem. Soc. **83** (1903), 505.

[4]) Berl. Berichte **44** (1911), 2009.

[5]) Journ. chem. Soc. **64** (1895), 54 u. 780.

waren, aber doch nicht ganz mit ihnen übereinstimmten. Er glaubte deshalb einen neuen Kohlenwasserstoff in Händen zu haben, den er Humulen nannte.

E. Deußen[1]) gelang es, besonders durch Darstellung des Nitrosochlorids und des Nitrosats, den Nachweis zu führen, daß Humulen in der Hauptsache aus i-α-Caryophyllen besteht, dem eine kleine Menge β-Caryophyllen[2]) beigemischt ist.

Bei der Oxydation des Hopfenöls mit Chromsäuregemisch erhielt Chapman[3]) neben flüchtigen Säuren (Essigsäure und Homologe) Bernsteinsäure und asymmetrische Dimethylbernsteinsäure.

Außer den genannten Verbindungen fand Rabak[4]) in dem Öl noch folgende: freie Ameisensäure (Reduktion von Mercurichlorid zu Mercurochlorid), Heptylsäure (Silbersalz) und Valeriansäure (Silbersalz), veresterte Ameisensäure, Essigsäure, Decylsäure, Nonylsäure, Octylsäure und Buttersäure. Um diese Säuren nachzuweisen, versetzte Rabak die mit Kaliumhydroxyd neutralisierte Lösung des Säuregemisches nach und nach mit Silbernitratlösung und bestimmte jedesmal den Silbergehalt des erhaltenen Niederschlags. In dem verseiften Öl war Formaldehyd enthalten (Rotfärbung mit Lebbinscher Lösung [5%ige Lösung von Resorcin in 40- bis 50%iger Lösung von Natriumhydroxyd]). Myrcenol ist wahrscheinlich sowohl in freiem Zustande als auch als önanthyl-, capryl- und pelargonsaurer Ester vorhanden. Die quantitative Zusammensetzung des Hopfenöls soll nach Rabak etwa folgende sein: 30 bis 50% Myrcen, 15 bis 20% Humulen, 20 bis 40% Ester des Myrcenols. Ein so hoher Estergehalt steht aber nicht im Einklang mit den beobachteten Esterzahlen.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 83 (1911), 483.

[2]) E. Deußen, Liebigs Annalen 388 (1912), 149. Anm. während der Korrektur: Vgl. auch Chapman, Journ. chem. Soc. 1928, 785; Chem. Zentralbl. 1928, I. 2942.

[3]) Journ. chem. Soc. 83 (1903), 505. — Anm. während der Korrektur: Chapman (Journ. chem. Soc. 1928, 1303; Chem. Zentralbl. 1928, II. 582) wies im Hopfenöl noch mehrere, in geringen Mengen vorkommende Bestandteile nach: Luparon, ein Keton $C_{13}H_{22}O$, Luparenol, einen Alkohol $C_{15}H_{24}O$, und Luparol, ein Phenol $C_{16}H_{22}O_2$. Die freien Säuren des Öls bestehen großenteils aus Isovaleriansäure.

[4]) F. Rabak, Journ. of agricult. Research, Dept. of Agric., Washington 2 (1914), 115; Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 32.

Verfälschung. Als Verfälschungsmittel für Hopfenöl werden Copaivabalsam- und Gurjunbalsamöl angegeben. Beide sind nicht schwer nachzuweisen.

Ein Zusatz von Gurjunbalsam ist einmal von Schimmel & Co.[1]) aufgefunden worden. Das betreffende Öl hatte eine Dichte von 0,9189 (15°) und eine Drehung von —40° 40'; die Löslichkeit war schlechter als man sonst bei Hopfenöl beobachtet. Von Interesse sind ferner die Unterschiede, die bei der Destillation zutage traten: reines Öl gab hierbei nur sehr schwach aktive Fraktionen, bei dem verfälschten Öl wurden dagegen Fraktionen mit Drehungen bis zu —86° 50' erhalten. Aus dem angeführten Verhalten sowie aus der, wenn auch nur schwachen, grünlichen Fluorescenz des Öls war mit Sicherheit zu schließen, daß es mit Gurjunbalsam verfälscht war, und zwar ganz erheblich.

302. Hanföl.

Die verschiedenen Angaben über Zusammensetzung und Eigenschaften des Hanföls weichen ziemlich stark voneinander ab. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Untersuchungen teils am gewöhnlichen Hanf, *Cannabis sativa* L., gemacht worden sind, teils an dem indischen Hanf, der botanisch vom gemeinen Hanf nicht zu unterscheiden und nur dadurch verschieden ist, daß er eine eigentümlich berauschende Wirkung, den Haschischrausch, hervorruft.

L. Valente[2]) untersuchte ein Hanföl, das aus italienischer *Cannabis sativa* gewonnen war. Es bestand hauptsächlich aus einem Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ vom Sdp. 256 bis 258°, dem spez. Gewicht 0,9299 bei 0° und dem spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ —10,81°. Salzsäure gab damit ein festes Chlorhydrat. Dasselbe Sesquiterpen ist im Öl der männlichen Pflanze von *Cannabis gigantea* enthalten.

Nach Personne[3]) ist das Öl von *Cannabis indica* eine ölige Flüssigkeit, leichter als Wasser, die bei 12 bis 15° zu einer butterartigen Masse erstarrt. Es besteht aus zwei Kohlenwasserstoffen, und zwar aus dem flüssigen, bei 235 bis 240° siedenden Cannaben $C_{18}H_{20}$ und aus dem aus Alkohol in fettglänzenden

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 41.

[2]) Gazz. chim. ital. **10** (1880), 540 u. **11** (1881), 191; Berl. Berichte **13** (1880), 2431 u. **14** (1881), 1717.

[3]) Journ. de Pharm. et Chim. III. **31** (1857), 48.

Schüppchen kristallisierenden „Cannabenhydrat“, dessen Analyse auf $C_{12}H_{24}$ stimmt.

Bei der Dampfdestillation der weiblichen, blühenden, indischen Hanfpflanze erhielt G. Vignolo[1]) ein leicht bewegliches, zwischen 248 und 268° siedendes, bei Abkühlung auf —18° nicht fest werdendes Öl von aromatischem Geruch. Beim Sieden über Natrium blieb im Rückstand ein noch nicht näher untersuchtes Stearopten, während ein Sesquiterpen (Sdp. 256°; $d_{15,8°}$ 0,897) überging. Die Formel $C_{15}H_{24}$ wurde durch Elementaranalyse und Dampfdichtebestimmung festgestellt. Ein kristallisiertes Chlorhydrat konnte aus dem Kohlenwasserstoff nicht gewonnen werden.

Schimmel & Co.[2]) destillierten nicht blühendes Kraut von *Cannabis indica* und erhielten 0,1 % eines narkotisch, aber nicht unangenehm riechenden, dünnflüssigen Öls, welches bei 0° nicht butterartig erstarrte. Das spez. Gewicht war 0,932.

Ob das im Öle enthaltene Sesquiterpen mit einem der bekannten identisch ist, läßt sich nach den dürftigen Literaturangaben nicht entscheiden. Das Cannabenhydrat Personnes ist möglicherweise nichts anderes als eins der in ätherischen Ölen so häufig vorkommenden Paraffine.

Der wirksame Bestandteil des Haschischs ist nach S. Fränkel[3]) und M. Czerkis[4]) ein phenolartiger Körper $C_{21}H_{29}O \cdot OH$, das Cannabinol, der aus dem Petrolätherextrakt durch Destillation im Vakuum (Sdp. 230° bei 0,1 mm) isoliert wurde. Ob das Cannabinol mit Wasserdämpfen flüchtig und demnach in dem ätherischen Öl enthalten ist, weiß man nicht.

303. Öl von Dorstenia Kleineana.

Aus der stark nach Cumarin riechenden Ilondo-Wurzel von *Dorstenia Kleineana* isolierten Heckel und Schlagdenhauffen[5]) eine Verbindung $C_{12}H_6O_3$ (?) in feinen Kristallen vom Smp. 180°, die von ihnen Pseudocumarin genannt wurde.

[1]) Gazz. chim. ital. **25**, I. (1895), 110.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1895**, 57.

[3]) Arch. f. experiment. Patholog. u. Pharmakolog. **49** (1903), 266; Chem. Zentralbl. **1903**, II. 199.

[4]) Liebigs Annalen **351** (1907), 467. — Apotheker-Ztg. **24** (1909), 742.

[5]) Pharm. Zentralh. **43** (1902), 70.

Familie: URTICACEAE.

304. Pileaöl.

Herkunft. Ein auf der Insel Réunion destilliertes Öl einer noch nicht benannten Spezies der Gattung *Pilea* ist zuerst von Schimmel & Co.[1]) beschrieben worden.

Eigenschaften. Das wasserhelle bis grünliche, sehr dünnflüssige Öl, von dem bisher 2 Muster untersucht worden sind, hat einen terpenartigen, nicht unangenehmen Geruch. d_{15° 0,8533 und 0,8520; α_D $+33°53'$ und $+58°20'$; n_{D20° 1,46862 und 1,46902; E. Z. 5,1 und 7,7; E. Z. nach Actlg. 24,2 und 34,4; löslich in etwa 5 Vol. 90%igen Alkohols u. m. mit leichter Trübung.

Zusammensetzung. Das Öl enthält α-Pinen und Sabinen. Der zwischen 157 und 158° siedende Anteil (d_{15° 0,8545; α_D $-14°35'$; n_{D20° 1,46684) diente zur Darstellung einer Nitrosochloridverbindung, die, mit Benzylamin in Reaktion gebracht, das bei 122° schmelzende Pinennitrolbenzylamin gab[1]).

In der Fraktion vom Sdp. 167 bis 168° hat Semmler[2]) Sabinen (d_{20° 0,8402; α_D $+61°20'$; n_D 1,46954) gefunden. Die Identität des Kohlenwasserstoffs mit Sabinen ging aus der Bildung des Sabinenglykols (Sdp. 150 bis 154° bei 9 mm Druck; d_{20° 1,0332; n_D 1,48519; Mol.-Refr. gefunden 47,17, berechnet f. $C_{10}H_{18}O_2$ 46,97) bei der Oxydation der erwähnten Fraktion mit Kaliumpermanganat hervor.

Familie: PROTEACEAE.

305. Öl von Stirlingia latifolia.

Stirlingia latifolia Steud. ist eine kleine staudenartige Pflanze, die in den Küstenebenen Westaustraliens zwischen Geraldton und Busselton reichlich vorkommt. Aus den frischen oberirdischen Pflanzenteilen wurden 0,75 bis 1,0% eines ätherischen Öls gewonnen, das nach einer Mitteilung des Imperial Institute zu London[3]) folgende Konstanten hatte: Sdp. 195 bis

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 84 und April 1907, 113.

[2]) Berl. Berichte 40 (1907), 2963.

[3]) Bull. Imp. Inst. 21 (1923), 318. Siehe auch E. J. Parry, The Chemistry of Essential Oils, 4. Aufl. Bd. I. S. 172 und Bd. II. S. 244.

205°, $d_{15°}$ 1,0310 bis 1,0329, $\alpha + 0,2°$. Das Öl bestand fast ausschließlich aus Acetophenon (Oxim, Smp. 58 bis 59°; Überführung in Acetanilid, Smp. 115 bis 116°).

Ein anderes aus der getrockneten Droge durch Destillation in einer Ausbeute von 0,35 % erhaltenes Öl war hellgelb, roch weniger lieblich als das aus frischem Material stammende Produkt und hatte die Konstanten: Sdp. 199 bis 205°, $d_{15°}$ 1,0256, $\alpha + 0$. Das Öl bestand ebenfalls fast ganz aus Acetophenon.

Familie: SANTALACEAE.

306. Sandelholzöl.

Ostindisches Sandelholzöl. — Oleum Ligni Santali. — Essence de Santal. — Oil of Sandal Wood.

Herkunft. *Santalum album* L., ein 6 bis 10 m hoher Baum [1]), ist in den Gebirgen Indiens einheimisch und wächst dort wild oder kultiviert im südöstlichen Asien an trocknen, offenen Stellen und Plätzen, seltener in Wäldern [2]). Da er zu den Wurzelparasiten gehört, so ist bei der Anlage der Kulturen darauf Rücksicht zu nehmen [3]). Die parasitäre Lebensweise beginnt schon wenige Monate nach der Keimung, indem die Sandelwurzeln zunächst in die Wurzeln von Gräsern, Kräutern und kleinen Sträuchern, später auch in die von Bäumen echte Haustorien treiben [4]). Die jungen Pflanzen werden daher zweck-

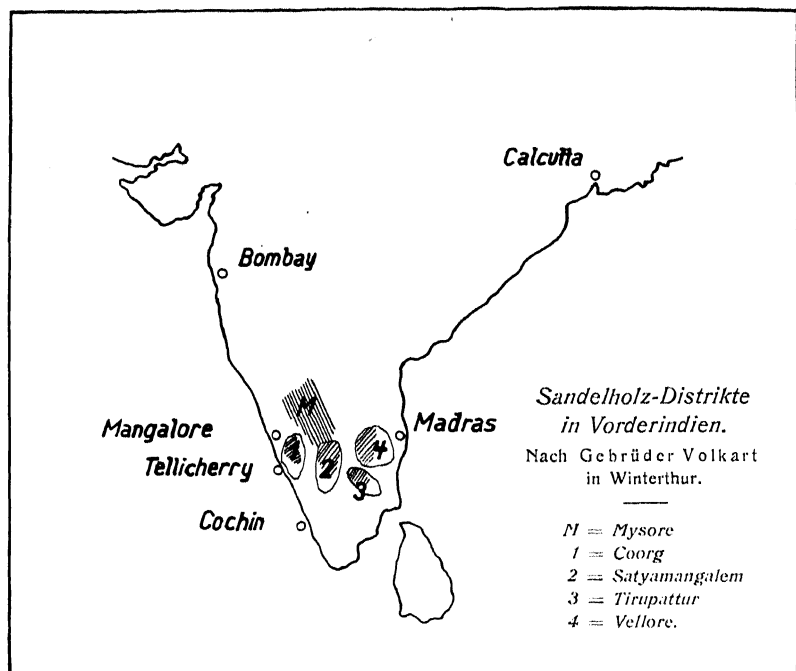
---

[1]) Als Sandelholzbaum wird eine große Anzahl von Bäumen aus den verschiedensten Familien bezeichnet. Eine Liste dieser Pflanzen hat E. M. Holmes in Perfum. Record 4 (1913), 161 zusammengestellt.

[2]) Holmes, Pharmaceutical Journ. III. 16 (1886), 819. — A. Petersen, ebenda 757. — W. Kirkby, ebenda 857. — J. C. Sawer, Odorographia. Bd. I, S. 315.

[3]) A. Zimmermann, Mitteilungen aus dem Biologisch-Landwirtschaftlichen Institut Amani. 21. Mai 1904. Nr. 25. Sonderabdruck aus der „Usambara-Post". — W. Holtz, Der Pflanzer 9 (1913), 236; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1913, 94.

[4]) Ein Verzeichnis von Pflanzen, auf denen der Sandelbaum schmarotzt, findet sich bei D. Brandis, Indian Forester, Jan. 1903. Referiert in Rev. cultures coloniales 14 (1904), 47. — M. Rama Rao (Indian Forest Records 2 [1911], Lfg. 4. Referiert in Bull. Imp. Inst. 10 [1912], 325) nennt nicht weniger als 144 Arten, auf deren Wurzeln die Haustorien des Sandelbaumes gefunden wurden. Außerdem hat er eine Liste von 252 Gewächsen zusammengestellt, in deren Gesellschaft der Sandelbaum vorkommt.

mäßig mit je einem anderen jungen Pflänzchen zusammen in aus Bambusblattscheiden gefertigte Körbchen gepflanzt und später am besten in gemischten Beständen kultiviert. Die Ernte findet am vorteilhaftesten im 27. bis 30. Jahre statt, indem die Bäume gefällt und die dickeren Wurzeln ausgegraben werden. Das Holz wird entrindet, gespaltet und sortiert, wobei namentlich auch die Farbe zu berücksichtigen ist, da angeblich der Ölgehalt des

Holzes im allgemeinen um so größer ist, je dunkler es gefärbt ist. Ebenso soll das Holz der auf felsigem, bergigem und trocknem Boden gewachsenen Bäume härter und ölreicher sein, als das der in fruchtbarem Boden gezogenen[1]).

Das Gebiet in Vorderindien, in dem das Holz hauptsächlich gewonnen wird, bildet einen etwa 240 englische Meilen langen und 16 Meilen breiten Streifen, der sich nördlich und nordwestlich vom Nilgirigebirge durch Maisur (Mysore) erstreckt (siehe die Karte).

[1]) Vgl. Puran Singh, Forest Bulletin Nr. 6. Calcutta 1911; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1912, 102.

Der Sandelbaum wächst dort von der Meeresküste an bis zu Höhen von über 1000 m. Das gesamte Areal der Sandelholzpflanzungen ist etwa 5450 englische Quadratmeilen groß[1]). Sieben Achtel hiervon entfallen auf Maisur (Mysore), das übrige verteilt sich hauptsächlich auf Kurg (Coorg) und einige Distrikte der Präsidentschaften Bombay und Madras. In den Distrikten Kolar und Chitaldrug ist Sandelholz rar und von geringer Qualität, ebenso in Teilen von Tumkur und Bangalore. Gänzlich fehlt es in den Hochlanden, die die Provinz von Osten und Süden begrenzen. In Vorderindien ist der Sandelbaum Staatseigentum, das Holz des Stammes und der Wurzeln wird von der Regierung in besonderen Lagerhäusern aufgestapelt und von Zeit zu Zeit in Auktionen verkauft[2]).

Die vollständig ausgewachsenen oder die abgestorbenen[3]) Bäume werden ausgegraben und nach den Lagerhäusern, „Kotis" genannt, gebracht, wo man sie von der Rinde und dem Splint befreit und in Wurzel-, Stamm- und Zweigholz sortiert. Nach der 1898 eingeführten Klassifikation bestehen jetzt 18 verschiedene Verkaufssorten[4]) vom besten Stammholz bis herunter zu Abfällen („chips") und Sägemehl („sawdust").

[1]) J. L. Pigot, Conservator of Forests in Mysore: Mysore Sandalwood. Broschüre zur Ausstellung der brit. Kolonialregierung in Paris, 1900; Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 41. — Über das Vorkommen von *Santalum album* in Indien siehe auch C. E. Fischer, Kew Bull. **1927**, 195; Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 87.

[2]) Vgl. auch: R. G. Pearson, Commercial guide to the forest economic products of India. Calcutta 1912, S. 89, 90 und 122; ferner: Handbook of commercial information for India, Calcutta 1919, S. 250.

[3]) Eine noch immer nicht erforschte Krankheit „Spike disease" bringt seit Anfang dieses Jahrhunderts eine große Anzahl von Bäumen zum Absterben. Näheres darüber in: „Selections from reports and notes on spike disease in Sandal". Cola Lodge 1906; Berichte von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 79; April **1903**, 71; Oktober **1905**, 63; April **1906**, 60; April **1907**, 97; Oktober **1913**, 94. — Butler, Perfum. Record **11** (1920), 66. — Jackson, ebenda 32; Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 53. — Coleman, Perfum. Record **14** (1923), 57; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 79. — Rao, Perfum. Record **15** (1924), 347; Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 71. — Quadir, Perfum. Record **16** (1925), 412; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 108. — Rengaswami, Perfum. Record **17** (1926), 358; Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 94.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1898**, 44.

1. Knüppel erster Klasse *(Vilayat Budh)*	Völlig gesunde Knüppel, die nicht weniger als 20 lbs. wiegen, und von denen nicht mehr als 112 Stück auf die Tonne kommen.
2. Knüppel zweiter Klasse *(China Budh)*	Etwas weniger gute Knüppel, die nicht weniger als 10 lbs. wiegen, und von denen nicht mehr als 224 Stück auf die Tonne kommen.
3. Knüppel dritter Klasse *(Panjam)*	Knüppel mit kleinen Knoten, Spalten und kleinen Höhlungen, die nicht weniger als 5 lbs. wiegen, und von denen nicht mehr als 448 auf die Tonne kommen.
4. *Ghotla* (kurze Knüppel)	Kurze, unbeschädigte Stücke ohne bestimmtes Gewicht und Stückzahl.
5. *Ghat badala*	Knüppel mit Knoten, Spalten und kleinen Höhlungen an beiden Enden, die nicht weniger als 10 lbs. wiegen, und von denen nicht mehr als 240 Stück auf die Tonne kommen.
6. *Bagaradad*	Feste, gute Stücke ohne bestimmte Abmessung, Zahl und Gewicht. NB. Knüppel fünfter und sechster Klasse werden nicht gehobelt oder an den Endflächen abgerundet.
7. Wurzeln erster Klasse	Stücke nicht unter 15 lbs., von denen nicht mehr als 150 Stück auf die Tonne kommen.
8. Wurzeln zweiter Klasse	Stücke nicht unter 5 lbs., von denen nicht mehr als 448 Stück auf die Tonne kommen.
9. Wurzeln dritter Klasse	Kleine Wurzeln und Nebenwurzeln, unter 5 lbs. Gewicht.
10. *Jugpokal* erster Klasse oder *Badala*	Hohle Stücke nicht unter 7 lbs., von denen nicht mehr als 320 Stück auf die Tonne kommen.
11. *Jugpokal* zweiter Klasse	Hohle Stücke nicht unter 3 lbs.
12. *Ain Bagar*	Gute, gebrochene und hohle Stücke, nicht unter 1 lb.
13. *Cheria* (große *Chilta*)	Kernholzstücke und Späne, nicht unter 0,5 lb.
14. *Ain Chilta*	Stücke und kleine Späne von Kernholz.

15. *Hatri Chilta*	Kernholzspäne und -hobelspäne, die beim Hobeln von Knüppeln mit *Hatri* oder *Randha* (indische Werkzeuge) erhalten sind.
16. *Milwa Chilta*	Stücke und Späne, die Kernholz und Splintholz in angemessener Menge enthalten.
17. *Basola Bukni*	Kleine Kernholz- und Splintholzspäne.
18. Sägemehl oder Pulver	Wird beim Sägen des Sandelholzes erhalten.

Es bestehen zehn Kotis, und zwar an folgenden Plätzen:

Hunsur,	Tirthahalli,
Seringapatam,	Shimoga,
Bangalore,	Sagar,
Hassan,	Tarikere,
Chikmagalur,	Fraserpet.

Die ersten neun liegen in Maisur (Mysore), die letztgenannten in Kurg (Coorg). Die Lagerhäuser in Seringapatam, Bangalore, Shimoga und Tarikere liegen an der Eisenbahn in direkter Verbindung mit Bombay, Madras, Marmugoa usw., die übrigen sind alle in geringen Entfernungen von den Bahnen gelegen, durch gute Straßen auch mit der Küste verbunden.

Die Holzvorräte werden im November und Dezember, abwechselnd nach den verschiedenen Kotis, in die öffentlichen Auktionen gebracht. Unverkauftes Holz kann durch private Abkommen nach der Auktion gekauft werden, aber meist nur zu höheren Preisen. Fast alles verkaufte Holz nimmt seinen Weg mit der Bahn nach Bombay oder nach den Häfen der indischen Westküste: Goa, Hanovar, Kundapur, Mangalore usw. Von da wandert es nach Europa, China und andern Teilen von Indien.

Auch im östlichen Java sowie auf den Sandelholzinseln Sumba (Soemba oder Tjendana), Celebes[1]) und Timor[2]) wird Sandelholz gewonnen. Diese Sorte gelangt über Macassar (auf Celebes) als Macassar-Sandelholz in den Handel. Es ist zwar im all-

[1]) Vgl. A. Rojdestwensky, Teysmannia, Afl. IV. **1922**; Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 78.

[2]) Der Bestand an Sandelholzbäumen hatte infolge Raubbaus stark abgenommen. Neuerdings bemüht sich die Regierung, die Produktion durch geeignete Maßnahmen wieder zu steigern. F. Blokzeijl, Drug and chemical Markets 17 (1925), 689; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 109.

gemeinen etwas ärmer an Öl, doch steht die Qualität des Öls kaum hinter der des ostindischen zurück. Das von Neukaledonien exportierte Sandelholz stammt nicht von *Santalum album* L., sondern von *S. austro-caledonicum* Vieillard ab (siehe Neukaledonisches Sandelholzöl.

Das beste Sandelholz wird in Indien, besonders in Kanara, zu künstlerischen Schnitzereien verwendet und zur Anfertigung von Götterbildern, Schränken, Arbeitstischen, Spazierstöcken, Truhen und anderen Gegenständen benutzt. Auch im religiösen Kultus spielt das Holz, besonders als Räucherungsmittel, eine große Rolle. Das meiste Holz aber dient zur Destillation.

Gewinnung. Die Destillation von Sandelholzöl wurde früher in Indien ausschließlich auf ganz primitive Weise betrieben, wie aus einer Beschreibung hervorgeht, die Herr Werner Reinhart von der Firma Gebr. Volkart im Jahre 1910[1]) machte. Sie beruht auf persönlicher Anschauung der dortigen Destillationsanlagen.

„Die Öl-Industrie des südlichen Indiens hat ihren Sitz hauptsächlich in der Gegend nordöstlich von Karkul bis an den Fuß der Ghats hin. Der Destillier-Apparat besteht aus einem kugelförmigen, mit kreisrunder Öffnung versehenen Tongefäß von ungefähr 2 1/2 Fuß Höhe und etwa 6 1/2 Fuß Umfang. Ein Helmaufsatz existiert nicht, die Blase wird, wenn gefüllt, einfach mit einem Tondeckel verschlossen, in dessen Mitte ein gebogenes Kupferrohr von etwa 5 1/2 Fuß Länge eingesetzt wird. Das Rohr mündet in eine kupferne Vorlage, die in einem mit Wasser gefüllten porösen Tonbecken ruht. Zur Destillation wird das Holz in Späne zerkleinert und je 50 Pfund werden in die Blase eingefüllt. Dann wird Wasser zugegeben und die Destillation einer Füllung einen ganzen Monat lang Tag und Nacht ununterbrochen fortgesetzt. Wasser wird etwa 15 mal innerhalb 24 Stunden in die Blase nachgefüllt, und zwar das angewärmte Wasser des Kühlgefäßes. Die Ölausbeute wird wie folgt angegeben: für Wurzeln etwa 4,34 %, für Jugpokals etwa 3,47 %, für Ain Chiltas etwa 2,60 %."

Auch heute bestehen noch in Maisur (Mysore) und den angrenzenden Distrikten eine Anzahl solcher Anlagen, deren Ertrag

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 94.

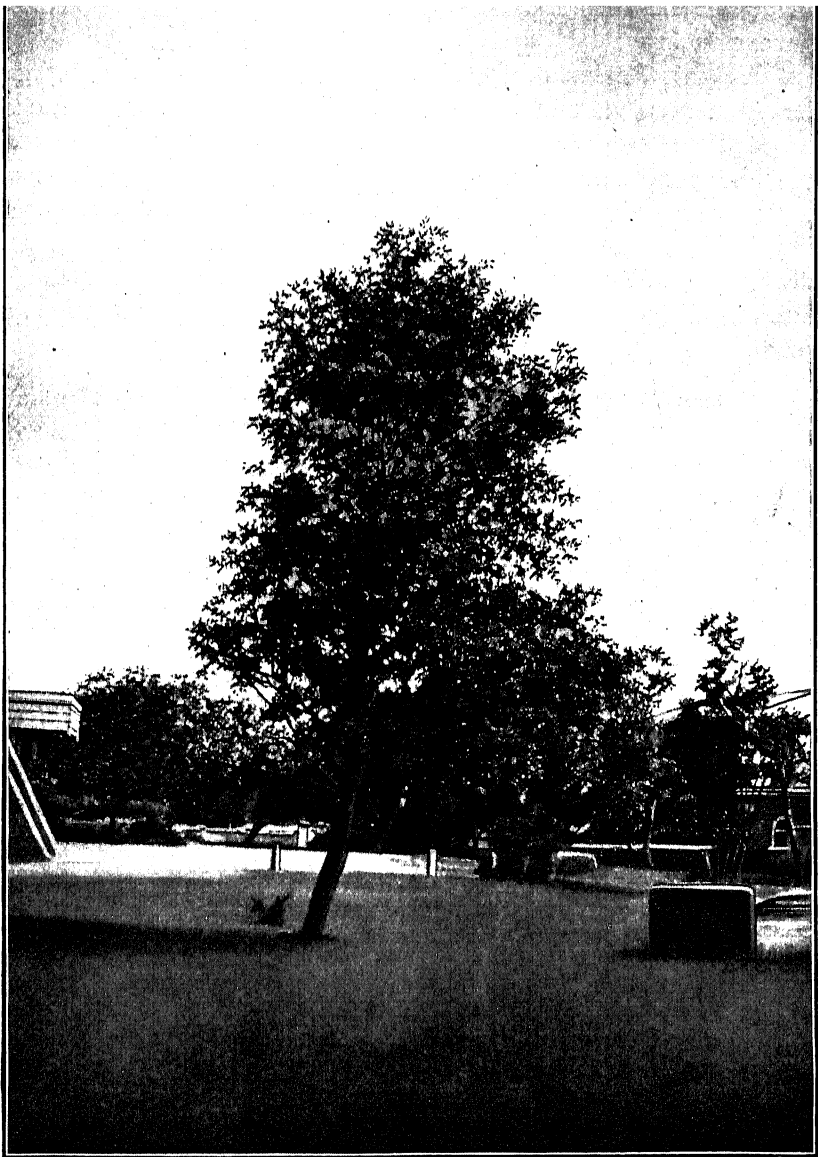



Fig. 34.

Sandelbaum (*Santalum album* L.).

auf rund 25000 lbs. geschätzt wird. Es wird das ganze Jahr hindurch, je nach Bedarf, destilliert. Dies rohe Öl kommt nur für den Inland-Verbrauch, und zwar hauptsächlich für Parfümeriezwecke in Frage.

Als mit Beginn des Weltkrieges kein Sandelholz mehr auf den Auktionen verkauft wurde, begann man in Indien Versuche zur rationelleren Herstellung des Öls unter Leitung von H. E. Watson und J. Sudborough[1]). Jetzt besitzt das Maisur-Government zwei modern eingerichtete Sandelholzölfabriken in den Städten Maisur und Bangalore, die etwa 160000 lbs. Öl jährlich herstellen können. Eine weitere ziemlich bedeutende Anlage mit ähnlichen Einrichtungen ist im Jahre 1918 in Kuppam gebaut worden.

Eigenschaften. Ostindisches Sandelholzöl ist eine ziemlich dicke, blaßgelbe bis gelbe Flüssigkeit von eigentümlichem, schwachem, aber sehr lange anhaftendem Geruch und nicht angenehmem, harzigem, kratzendem Geschmack. d_{15° 0,973 bis 0,985; α_D —16 bis —21°, ausnahmsweise sind auch niedrigere Drehungen beobachtet worden; n_{D20° 1,504 bis 1,509; S. Z. 0,5 bis 8,0[2]); E. Z. 3 bis 17; E. Z. nach Actlg. nicht unter 196, entsprechend einem Santalolgehalt von mindestens 90 %; der Wert des Öls steigt mit dem Santalolgehalt, der bei besonders guten Ölen 94 % und darüber beträgt.

Zur Lösung des Sandelöls sind bei +20°[3]) 3 bis 5 Vol. 70-, 5 bis 6 Vol. 69- und 6 bis 7 Vol. 68 %igen Alkohols erforderlich; die Lösung muß in allen Fällen bei weiterem Alkoholzusatz klar bleiben, eine etwaige Trübung ist aber nicht unbedingt ein Zeichen für eine Verfälschung, sondern kann auch durch Zersetzungs- oder Verharzungsprodukte verursacht sein, die bei unzweckmäßiger Destillationsführung entstehen. Auch mit dem

[1]) Chemist and Druggist **103** (1925), 112.

[2]) Bei der Wasserdestillation (vgl. von Rechenberg, Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle. Miltitz bei Leipzig 1910, S. 286) steigt die Säurezahl des Öls. Durch Rektifikation und Wegnahme des Vorlaufs, in dem sich die Teresantalsäure befindet, sinkt die Säurezahl.

[3]) Eine Beobachtungstemperatur von +15°, wie sie die Niederländische Pharmacopöe IV verlangte, genügt nicht zur klaren Lösung. Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 42. — M. Baning u. P. van der Wielen, Pharm. Weekbl. **51** (1914), 1467.

Alter und durch den Einfluß von Licht und Luft büßt Sandelöl an Löslichkeitsvermögen ein und gibt dann in den obigen Verhältnissen nur noch trübe Mischungen.

Da manche Pharmakopöen eine Löslichkeit 1:5 in einem verdünnten Weingeist fordern, dessen Stärke von 68 bis 70 % schwanken darf, so mag darauf hingewiesen sein, daß diese Forderung nur dann erfüllt wird, wenn der Weingeist den oberen zulässigen Alkoholgehalt aufweist.

Wie bereits erwähnt, zeichnen sich die in Indien nach dem primitiven Verfahren destillierten Öle durch dunkle Farbe, brenzligen, durch Zersetzungsprodukte bedingten Geruch und abnorm hohes spezifisches Gewicht[1]) aus, Eigenschaften, die von dem unrationellen und rohen Destillationsverfahren herrühren.

Ein derartiges, von Schimmel & Co.[1]) untersuchtes Öl verhielt sich folgendermaßen: d_{15° 0,9898, $\alpha_D - 8^\circ$, S. Z. 3,7, E. Z. 7,1, E. Z. nach Actlg. 205,3 = 95,4 % Gesamtsantalol ($C_{15}H_{24}O$), nicht löslich in 70 %igem Alkohol, löslich in 1 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols. Bezeichnend dafür, daß das Öl durch Zersetzungsprodukte verunreinigt ist, war vor allem sein außerordentlich hohes spezifisches Gewicht[2]), das bei guten Ölen niemals 0,985 übersteigt, und ferner der höchst unangenehme, tranige Nebengeruch, der auch durch Rektifizieren des Öls nicht zu beseitigen war. Ein weiterer Nachteil war die ungenügende Löslichkeit. Auch die außerordentlich niedrige Drehung ist auffallend. Nach alledem war das Öl trotz seines hohen Santalolgehaltes minderwertig.

Bei den folgenden Sandelölen, die aus Holz destilliert waren, das nicht aus Vorderindien, Niederländisch-Indien oder Timor stammte, sind bei sonst ziemlich normalen Eigenschaften Abweichungen besonders in der optischen Drehung beobachtet worden. Es war nicht sicher festzustellen, ob die Stammpflanze dieser Hölzer *Santalum album* oder eine nahe verwandte Art ist.

ÖL AUS HOLZ VON DEN NEUEN HEBRIDEN.

d_{15° 0,9675; $\alpha_D - 1^\circ 2'$; n_{D20° 1,50893; S. Z. 1,8; E. Z. 3,6; E. Z. nach Actlg. 199,8 = 92,4 % Santalol. Löslich in 3,5 Vol. 70 %igen Alkohols u. m.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 95.

[2]) Hohes spezifisches Gewicht ist auch früher schon bei indischen Ölen beobachtet worden (Chemist and Druggist vom 26. Mai 1894). Der Grund dafür ist in der langen Berührung des Öls mit dem heißen Wasser zu suchen. Conroy hat nachgewiesen, daß durch zehntägiges Erwärmen von Sandelholzöl mit Wasser auf 50° das spezifische Gewicht von 0,975 auf 0,989 stieg (Chemist and Druggist vom 19. August 1893).

ÖL AUS TAHITI-HOLZ[1]).

d_{15° 0,9748; α_D —8° 29'; n_{D20° 1,50848; S. Z. 2,0; E. Z. 5,1; E. Z. nach Actlg. 203,6 = 94,4 % Santalol. Löslich in 4 bis 4,5 Vol. 70 %igen Alkohols u. m.

ÖL AUS SANDELHOLZ VON THURSDAY ISLAND.

d_{15° 0,9623 bis 0,9687; α_D —24° 20' bis —37° 30'; n_{D20° 1,504 bis 1,509; S. Z. bis 2,0; E. Z. 5,6 bis 12,5; E. Z. nach Actlg. 150 bis 202,6 = 89,7 bis 93,8 % Santalol. Löslich in 4 bis 5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

ÖL VON MAURITIUS.

Vom Imperial Institute in London sind Schimmel & Co.[2]) drei Sandelöle bemustert worden, die von der Insel Mauritius stammten. Zwei dieser Öle waren aus Kernholz gewonnen, das dritte aus Splint. Wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist, zeichneten sich alle drei durch hohen Santalolgehalt aus und entsprachen auch in ihren sonstigen Eigenschaften dem ostindischen Destillat, nur war die Drehung ein wenig höher:

Farbe		α_D	n_{D20°	S. Z.	E. Z.	E. Z. nach Actlg.	Gesamt-santalol
Kernholz, hell . .	0,9786	—21° 50'	1,50698	1,9	5,6	207,2	96,4 %
Kernholz, dunkel	0,9816	—20° 55'	1,50651	1,9	5,6	207,2	96,4 %
Splint, hell . . .	0,9808	—21° 15'	1,50670	1,9	5,6	206,2	95,8 %

Alle drei Öle lösten sich klar in 3,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Über 90 % des Sandelholzöls bestehen aus Santalol, einem Gemisch zweier isomerer Alkohole, denen das Öl seine medizinische Wirkung verdankt. Neben ihm spielen die übrigen Bestandteile nur eine untergeordnete Rolle, sie sind aber deshalb interessant, weil sie zum Teil offenbar im genetischen Zusammenhang mit dem Hauptbestandteil stehen.

1. Isovaleraldehyd, findet sich in den Vorläufen neben andern, zwischen 50 und 130° siedenden Aldehyden (Thiosemicarbazon, Smp. 49 bis 53°)[3]).

2. Santen, C_9H_{14} (vgl. Bd. I, S. 366), ist im Öle von F. Müller[4]) entdeckt worden. Ein von Schimmel & Co.[3]) durch Fraktionieren erhaltenes, sehr reines Santen hatte die Eigenschaften: Sdp. 140 bis 141° (770 mm), d_{15° 0,869, α_D —0° 16', n_{D20° 1,46436.

---

[1]) Wahrscheinlich von *Santalum Freycinetianum* Gaud. herrührend.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 89. — Bull. Imp. Inst. **12** (1914), 235.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 98.

[4]) Arch. der Pharm. **238** (1900), 366.

3. Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ (Nortricycloeksantalan?). Dieser von Schimmel & Co.[1]) in den Vorläufen des Öls gefundene Kohlenwasserstoff siedete nach dem Destillieren über Natrium bei 183° und hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9133, $d_{20°}$ 0,9092, α_D — 23° 55', $n_{D20°}$ 1,47860, Mol.-Refr. gef. 46,47, ber. für $C_{11}H_{18}$ 46,40, für $C_{11}H_{18}/\overline{1}$ 48,11. Die Elementaranalyse gab auf die Formel $C_{11}H_{18}$, also auf ein Homoterpen, stimmende Werte. Der Kohlenwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur gegen Permanganat beständig, also vollständig gesättigt, und augenscheinlich identisch mit Semmlers Nortricycloeksantalan.

Dieser Forscher[2]) hatte bei seinen, die Konstitution der Santalole und der Eksantalreihe betreffenden Arbeiten aus der Tricycloeksantalsäure durch Kohlensäureabspaltung einen als Nortricycloeksantalan bezeichneten Kohlenwasserstoff erhalten, dem er auf Grund seiner Entstehung die Formel $C_{10}H_{16}$ zuschrieb. Aus späteren Arbeiten Semmlers[3]) hat sich aber ergeben, daß die Tricycloeksantalsäure zwölf Kohlenstoffatome besitzt, demnach muß nun auch dem Nortricycloeksantalan die Formel $C_{11}H_{18}$ zukommen, worauf auch Semmlers Analysen stimmen.

4. Santenon, $C_9H_{14}O$. F. Müller[4]) hatte im Sandelölvorlauf ein Keton gefunden, dessen Semicarbazon bei 224° schmolz. Nach Schimmel & Co.[5]) ist das Keton identisch mit dem von Semmler[6]) aus Teresantalsäure erhaltenen π-Norcampher, und dem von Aschan[7]) aus Santen dargestellten Santenon. Das aus Sandelholzöl erhaltene, durch Fraktionieren gereinigte, nach Campher und Cineol riechende Keton hat folgende Eigenschaften: Smp. 48 bis 52°, Sdp. 193 bis 195°, $[\alpha]_D$ — 4° 40' in 18,9%iger alkoholischer Lösung. Es bildet ein flüssiges, bei 110 bis 113° (6 mm) siedendes Oxim.

5. Santenonalkohol (π-Norisoborneol), $C_9H_{16}O$. Die von Santenon befreiten Fraktionen enthalten einen Alkohol, den man mit Hilfe von Phthalsäureanhydrid isolieren kann[8]). Es entsteht

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 102.
[2]) Berl. Berichte **40** (1907), 1124.
[3]) Ebenda **43** (1910), 1722.
[4]) Arch. der Pharm. **238** (1900), 372.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 98.
[6]) Berl. Berichte **40** (1907), 4465; **41** (1908), 125.
[7]) Ebenda **40** (1907), 4918.
[8]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 100.

eine flüssige Phthalestersäure, deren schwer lösliches Silbersalz höher als bei 230° schmilzt.

Der durch Verseifen der Phthalestersäure erhaltene, nach Borneol und Campher riechende, feste Alkohol siedet zwischen 196 und 198°. Smp. etwa 58 bis 62°. Sein Phenylurethan ist flüssig. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Santenon.

6. Teresantalol, $C_{10}H_{16}O$. Aus den santalonhaltigen Fraktionen vom Sdp. 210 bis 220° erhielten Schimmel & Co.[1]) durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid eine Phthalestersäure, die durch Verseifen einen Alkohol lieferte. Aus Petroläther umkristallisiert, schmolz der durch ein enormes Kristallisationsvermögen (zentimeterlange, gut ausgebildete Prismen) ausgezeichnete Alkohol bei 111 bis 112°; durch Sublimieren (lange, dünne Nadeln) gewonnen, hatte er den Smp. 112 bis 114°. Die Elementaranalyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{16}O$. Durch Vergleich mit dem von Semmler, durch Reduktion von Teresantalsäureester, erhaltenen Teresantalol wurde die Identität beider Körper festgestellt.

7. Nortricycloeksantalal, $C_{11}H_{16}O$. Beim Behandeln der höher als Santenon siedenden Fraktion mit Bisulfit erhält man eine schleimige, in Wasser leicht lösliche Verbindung[2]), aus der beim Kochen mit Soda ein Aldehyd $C_{11}H_{16}O$ abgeschieden wird, der einen würzigen Geruch und folgende Konstanten hat: Sdp. 86 bis 87° (6 mm), 222 bis 224° (761 mm), $d_{20°}$ 0,9938, α_D —38° 48′, $n_{D20°}$ 1,48393, Mol.-Refr. gef. 47,20, ber. für $C_{11}H_{16}O$ 46,409, für $C_{11}H_{16}O/\overline{\overline{1}}$ 48,142.

Der Aldehyd ist identisch mit dem von Semmler und Zaar[3]) als Abbauprodukt des Tricycloeksantalals erhaltenen Nortricycloeksantalal. Sein Semicarbazon schmilzt bei 223 bis 224°, das flüssige Oxim siedet bei 135 bis 137° (7 mm). Durch Oxydation mit ammoniakalischer Silbernitratlösung wird das Nortricycloeksantalal in die Nortricycloeksantalsäure übergeführt (Smp. 91 bis 93°; $[\alpha]_D$ — 33° 17′ in 13,8 %iger alkoholischer Lösung). Aus dem Enolacetat des Aldehyds entsteht bei der Behandlung mit Permanganat Teresantalsäure (Smp. 154 bis 156°).

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 106; April **1911**, 104.
[2]) Ebenda Oktober **1910**, 103.
[3]) Berl. Berichte **43** (1910), 1890.

Man kann den Aldehyd in geringer Menge auch durch Ausschütteln des normalen Sandelholzöls mit Bisulfitlösung isolieren und durch sein Semicarbazon nachweisen.

8. Santalon, $C_{11}H_{16}O$. Das zweite im Sandelholzölvorlauf vorkommende Keton ist das Santalon. Es siedet nach F. Müller[1]) bei 214 bis 215° (88 bis 89° bei 15 mm (?)); $d_{15°}$ 0,9906; α_D — 62°. Schimmel & Co.[2]) fanden folgende Konstanten: Sdp. 213 bis 216°, $d_{15°}$ 0,9909, α_D — 41° 32′, $n_{D20°}$ 1,50021.

Das Santalonsemicarbazon schmilzt bei 174 bis 176°, das Santalonoxim, aus dem sich mit verdünnter Schwefelsäure kein Santalon zurückgewinnen läßt, bei 74,5 bis 75,5°.

9. Keton, $C_{11}H_{16}O$. Neben dem Santalon findet sich in denselben Fraktionen noch ein wahrscheinlich isomeres Keton, dessen schwerlösliches Semicarbazon bei 208 bis 209°, und dessen Oxim bei 97 bis 99° schmilzt.

10. Santalen, $C_{15}H_{24}$. Auf das Vorkommen von Sesquiterpen im Sandelholzöl haben zuerst H. von Soden und F. Müller[3]) hingewiesen. M. Guerbet[4]) zeigte, daß zwei Sesquiterpene vorhanden sind, die er als α- und β-Santalen bezeichnete. Die Eigenschaften und Verbindungen beider sind im I. Bande, S. 388 und 392 beschrieben.

Bei dem Versuch, Santalen mit Hilfe von Eisessig-Schwefelsäure zu hydratisieren, erhielten von Soden und Müller[3]) kleine Mengen eines Sesquiterpenalkohols von kräftigem Cedernholzölgeruch (Sdp. 160 bis 165° bei 7 mm; $d_{15°}$ 0,978; α_D inaktiv).

Schimmel & Co.[5]) benutzten zur Hydratisierung Fraktionen, die nach ihren Molekular-Refraktionen zum größten Teil aus dem tricyclischen α-Santalen bestanden, und erhielten einen nach Cedernholz riechenden Alkohol in einer Ausbeute von etwa 5 bis 10 %. Sdp. 154 bis 157° (5 bis 6 mm); $d_{15°}$ 0,9787; $d_{20°}$ 0,9753; $n_{D20°}$ 1,51725; Mol.-Refr. gef. 68,81; ber. für $C_{15}H_{26}O/_1$ 68,07.

Mit konz. Ameisensäure spaltete der Alkohol schon bei Handwärme leicht Wasser ab. Mit Chromsäure ließ er sich nicht

[1]) Arch. der Pharm. **238** (1900), 373.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 105.
[3]) Pharm. Ztg. **44** (1899), 258. — Arch. der Pharm. **238** (1900), 363.
[4]) Compt. rend. **130** (1900), 417.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 107.

oxydieren. Es ist demnach wohl wahrscheinlich, daß in ihm ein tertiärer Alkohol vorliegt.

Der bei der Hydratisierung nicht in den Alkohol übergeführte Kohlenwasserstoff besaß andre Eigenschaften als der angewandte.

Angewandtes Santalen	Zurückgewonnener Kohlenwasserstoff
$d_{20°}$ 0,9034, α_D — 9° 13′	$d_{20°}$ 0,8973, α_D — 1° 15′.

11. Santalol, $C_{15}H_{24}O$. Santalol ist nicht nur quantitativ der Hauptbestandteil des Sandelholzöls, da es über 90 % davon enthält, es ist auch der wichtigste Bestandteil, da die medizinische Wirkung des Öls auf ihm beruht. Santalol ist kein einheitlicher Körper, was man nach den Untersuchungen P. Chapoteauts[1]) hätte annehmen müssen, sondern es läßt sich, worauf Schimmel & Co.[2]) zuerst hinwiesen, durch fraktionierte Destillation in zwei Isomere zerlegen, die man als α- und β-Santalol bezeichnet. Auch ist die von Chapoteaut und später von Guerbet[3]) dem Santalol zugeschriebene Formel $C_{15}H_{26}O$ unrichtig[4]); durch die Acetylierung und die Analysen[5]) der durch die weiter unten beschriebene Phthalsäureverbindung gereinigten Alkohole ist die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$ bewiesen.

Die beiden isomeren, von Schimmel & Co.[6]) aus den Phthalsäureestern abgeschiedenen und sorgfältig fraktionierten Santalole hatten folgende Eigenschaften.

α-Santalol: Sdp. 148° (4,5 mm), $d_{15°}$ 0,9788, α_D + 1° 13′, $n_{D20°}$ 1,49915, Mol.-Refr. gefunden 66,23, berechnet für $C_{15}H_{24}O/\overline{\overline{1}}$ 65,93.

β-Santalol: Sdp. 158 bis 158,5° (5 mm), $d_{15°}$ 0,9728, — 41° 47′, $n_{D20°}$ 1,50910, Mol.-Refr. gefunden 67,77, berechnet für $C_{15}H_{24}O/\overline{\overline{2}}$ 67,64.

Reines Santalol gewinnt man wie folgt[7]):

100 Gramm ostindisches Sandelholzöl werden mit dem gleichen Gewicht Phthalsäureanhydrid und Benzol eine Stunde lang auf dem Wasserbade auf

---

[1]) Bull. Soc. chim. II. **37** (1882), 303; Chem. Zentralbl. **1882**, 396.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1899**, 43.

[3]) Compt. rend. **130** (1900), 417 u. 1324. — Bull. Soc. chim. **23** (1900), 540 u. 542.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 44.

[5]) von Soden, Arch. der Pharm. **248** (1900), 353.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 107.

[7]) Ebenda April **1899**, 43.

80° erwärmt, die gebildeten sauren Ester durch Schütteln mit Sodalösung an Alkali gebunden und in viel Wasser gelöst, worauf die wäßrige Lösung zur Entfernung der nichtalkoholischen Bestandteile dreimal mit Äther ausgeschüttelt wird. Die sauren Ester werden durch Zusatz von mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure wieder abgeschieden, dann abgehoben, mit alkoholischer Kalilauge verseift, und das in Freiheit gesetzte Santalol wird durch Waschen mit Wasser von dem überschüssigen Alkali und Alkohol befreit.

Eigenschaften und Derivate der Santalole, sowie die von Semmler[1]) auf Grund seiner zahlreichen Arbeiten für das α-Santalol aufgestellte Konstitutionsformel finden sich im I. Band, S. 491.

12. Santalal, $C_{15}H_{22}O$. Nach Chapoteaut[2]) und Guerbet[3]) kommt der zu Santalol gehörige Aldehyd ebenfalls im Sandelholzöl vor. Er hat einen starken, pfefferartigen Geruch und siedet nach Guerbet bei 180° (40 mm). Sein in kleinen Nadeln kristallisierendes Semicarbazon schmilzt bei 212°.

Da die neueren Untersuchungen das Vorkommen eines Aldehyds von diesen Eigenschaften im Sandelholzöl nicht bestätigen, so sind diese Angaben mit Vorsicht zu behandeln. Das von Guerbet erhaltene Semicarbazon ist möglicherweise ein unreines Derivat des Nortricycloeksantalals gewesen, das im reinen Zustande bei 223 bis 224° schmilzt.

A. C. Chapman und H. E. Burgess[4]) bezeichnen die von 301 bis 306° siedende Fraktion des Sandelholzöls, die sie mit Permanganat zu Santalensäure, $C_{13}H_{20}O_2$[5]), oxydierten, als Santalal. In einer zweiten Abhandlung nennt Chapman[6]) dieselbe Fraktion ohne weitere Erklärung Santal**o**l. Es müssen ihm wohl inzwischen Zweifel an der Aldehydnatur des Körpers gekommen sein. Als Santalal bezeichnen Semmler und Bode[5]) den zu Santalol gehörigen Aldehyd $C_{15}H_{22}O$, den sie durch Oxydation des Alkohols

[1]) Berl. Berichte **40** (1907), 1120, 1124; **41** (1908), 1488; **42** (1909), 584; **43** (1910), 1893.

[2]) *Loc. cit.*

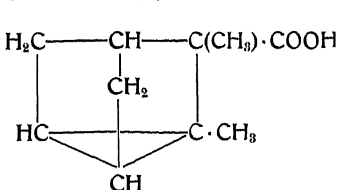
[3]) *Loc. cit.*

[4]) Proceed. chem. Soc. Nr. 168 (1896), 140.

[5]) Semmler und Bode (Berl. Berichte **40** [1907], 1124; vgl. auch ebenda **43** [1910], 1722) erhielten bei der Oxydation mit Permanganat Dioxydihydrosantalol, $C_{15}H_{26}O_3$, und Tricycloeksantalsäure, $C_{12}H_{18}O_2$ (Smp. 71 bis 72°).

[6]) Journ. chem. Soc. **79** (1901), 134.

mit Chromsäure in Eisessiglösung erhielten, und der aus dem Semicarbazon (Smp. ca. 230°) regeneriert, folgende Eigenschaften besitzt: Sdp. 152 bis 155° (10 mm), $d_{20°}$ 0,995, α_D + 13 bis 14°, n_D 1,51066, Mol.-Refr. gefunden 65,6, berechnet f. $C_{15}H_{22}O/\overline{=}$ 64,63.

13. Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$. Die sauren Komponenten des Sandelholzöls sind teils in freiem, teils in verestertem Zustande in ihm enthalten. Die in gut ausgebildeten Prismen kristallisierende Teresantalsäure siedet nach F. Müller[1]) bei etwa 150° (11 mm), schmilzt bei 157° und hat $[\alpha]_D$ — 70° 24′ in 25 %iger alkoholischer Lösung[2]). Sie kommt hauptsächlich frei (etwa 0,5 %) in dem Öle vor und kann ihm durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge entzogen Nach den Untersuchungen von F. W. Semmler und K. Bartelt[2]) ist die Teresantalsäure tricyclisch und besitzt die nebenstehende Formel, die durch L. Ruzicka und Fr. Liebl[3]) eine Stütze erhielt. Es gelang ihnen nämlich, die Teresantalsäure über Teresantalsäuremethylester, Teresantalol, Teresantalal, Teresantalalsemicarbazon, Tricyclen und Isoborneol in Campher (Smp. 175°; Semicarbazon, Smp. 235°) überzuführen.

H_2C——CH——$C(CH_3)\cdot COOH$
CH₂
HC————C·CH_3
CH

Durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an den Methylester der Teresantalsäure und Wiederabspaltung mit Anilin erhielten H. Rupe und W. Tomi[4]) den Ester einer isomeren Säure, der Isoteresantalsäure. Sie unterscheidet sich von der n-Teresantalsäure durch ein ganz bedeutend erhöhtes optisches Drehungsvermögen, ferner durch Löslichkeit, Kristallwassergehalt der Salze usw.

n-Teresantalsäure	Isoteresantalsäure
Smp. 155°	Smp. 141,5°
$[\alpha]_{D20°}$ (in Benzol) — 76,60°	$[\alpha]_{D20°}$ (in Benzol) — 127,58°
Ca-Salz enthält 1½ Mol. Wasser.	Ca-Salz enthält ½ Mol. Wasser.

14. Santalsäure, $C_{15}H_{22}O_2$, ist die zweite Säure, die nach Guerbet[5]) im Sandelholzöle enthalten ist. Sie wird als dicke,

[1]) Arch. der Pharm. **238** (1900), 374.
[2]) Berl. Berichte **40** (1907), 3101.
[3]) Helvet. chim. acta **9** (1926), 140.
[4]) Berl. Berichte **49** (1916), 2563.
[5]) *Loc. cit.*

farblose Flüssigkeit von schwach sauren Eigenschaften beschrieben. Sdp. 210 bis 212° (20 mm).

Semmler und Bode[1]) erhielten durch Verseifen des aus α-Santalal erhaltenen Nitrils eine Säure $C_{15}H_{22}O_2$ vom Sdp. 192 bis 195° (9 mm), die sie Santalsäure nennen. Es ist nicht festgestellt, ob sie mit der oben genannten identisch ist.

Nach F. Müller sind in den Verseifungslaugen des Sandelholzöls noch eine oder sogar noch mehrere Säuren enthalten, die noch nicht untersucht sind.

Außer diesen Bestandteilen enthält das Sandelholzöl nach von Soden und Müller[2]) stark und unangenehm riechende Phenole sowie fruchtartig riechende Lactone. Als wahrscheinlich wird die Anwesenheit von freiem und verestertem Borneol hingestellt. Vielleicht hat der borneolartige Geruch des später aufgefundenen Santenonalkohols (π-Norisoborneol) zu dieser Vermutung Veranlassung gegeben.

Prüfung. Bei den verhältnismäßig geringen Schwankungen der physikalischen Konstanten des Sandelholzöls ließen sich die bis vor kurzem üblichen Zusätze durch Bestimmung des spez. Gewichts, des Drehungsvermögens und der Löslichkeit in 70%igem Alkohol leicht und sicher nachweisen. Das frühere Hauptverfälschungsmittel, das Cedernholzöl[3]), ist durch die Erhöhung des Drehungswinkels und Verminderung des spez. Gewichts und der Löslichkeit zu erkennen. Fast dieselben Veränderungen werden durch Copaivabalsam- und Gurjunbalsamöl hervorgerufen, nur wird durch Copaivabalsamöl die Drehung gewöhnlich etwas erniedrigt. Westindisches Sandelholzöl, das auch bisweilen zum Verfälschen benutzt wird, dreht rechts und ist außerordentlich schwer in verdünntem Alkohol löslich.

Daß Sandelholzöl schon immer häufig verfälscht wurde, geht aus einer Mitteilung von Schimmel & Co.[4]) hervor, nach der von 6 dem Londoner Markt entnommenen Proben keine einzige den garantierten Santalolgehalt aufwies. Besonders oft

[1]) Berl. Berichte **40** (1907), 1129.

[2]) Pharm. Ztg. **44** (1899), 259.

[3]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 109; **1917**, 62; **1927**, 93.

[4]) Ebenda Oktober **1910**, 96.

enthält das in Kapseln[1]) in den Handel kommende Öl ungehörige Zusätze, wie Ricinusöl[2]). In einem Falle wurden Guajakholzöl und ein Benzoesäureester in einem Öle gefunden[3]).

Die neuerdings in Gebrauch gekommenen Fälschungsmittel, wie Terpineol[4]) und Benzylalkohol[5]), erfordern eine eingehendere Untersuchung. Sie sind deshalb besonders gefährlich, weil sie, ohne die Löslichkeit zu beeinträchtigen, den scheinbaren Santalolgehalt erhöhen, indem ein Zusatz von 1 % dieser Alkohole 1,5 und 2 % Santalol vortäuschen. Sie sind aber unschwer durch ihren bedeutend niedrigeren Siedepunkt aus dem verfälschten Öl abzutrennen und durch geeignete Derivate zu kennzeichnen. Außerdem sind angetroffen als fremde Zusätze: Glycerinacetat[6]), Ester der Phthal- und Benzoesäure[7]) (durch Erhöhung der Esterzahl zu erkennen) und Mineralöl und Paraffinöl[8]) (Unlöslichkeit in Alkohol).

In den letzten Jahren ist vielfach an Stelle des ostindischen das nicht von *Santalum album* abstammende westaustralische Sandelholzöl in betrügerischer Weise untergeschoben worden[4]). Es unterscheidet sich von dem ostindischen Öl durch seine Konstanten (s. S. 522), d. h. es ist leichter als das ostindische, dreht wesentlich niedriger oder gar rechts, hat für gewöhnlich eine geringere Acetylierungszahl und ist auch meist schlechter löslich. Bemerkenswert ist daran, daß dem Geruch der typische Charakter des ostindischen Öls vollkommen fehlt.

Unerläßlich für die Beurteilung des Sandelholzöls ist die Kenntnis seines Santalolgehalts, der nach dem im I. Bande, S. 724 beschriebenen Acetylierungsverfahren ermittelt wird.

[1]) R. Peter, Pharm. Ztg. **48** (1903), 573. — P. Runge, ebenda **49** (1904), 671. — G. Wendt, ebenda **50** (1905), 898. — E. J. Parry, Chemist and Druggist **68** (1906), 951.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 73.

[3]) Ebenda Oktober **1911**, 82.

[4]) Parry, Chemist and Druggist **68** (1906), 211. — Bericht von Schimmel & Co. **1916**, 49; **1926**, 110.

[5]) Ebenda Oktober **1913**, 96; **1916**, 49; **1917**, 62; **1919**, 51; **1926**, 110; **1927**, 93. — G. Dalton, Perfum. Record **17** (1926), 432.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 95; April **1914**, 88; **1916**, 49.

[7]) Ebenda **1927**, 93.

[8]) Ebenda **1916**, 49; **1927**, 93.

Der Gehalt an Santalol $C_{15}H_{24}O$[1]) wird dann durch die nachstehende Formel[2]) ermittelt:

$$\text{\% Santalol im ursprünglichen Öl} = \frac{a \cdot 11}{s - a \cdot 0{,}021}.$$

Hierbei ist a = Anzahl der verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge, s = Menge des zur Verseifung verwendeten acetylierten Öls in Grammen.

Gute Öle enthalten niemals unter 90 % Santalol.

Parry[3]) hatte zuerst vorgeschlagen, das Santalol durch Erhitzen mit Essigsäure in einem geschlossenen Gefäß auf 150° in seinen Ester überzuführen und diesen durch alkoholische Kalilauge zu verseifen. Nach Schimmel & Co.[4]) ist es jedoch zweckmäßiger, die Alkoholbestimmungen in ätherischen Ölen in Essigsäureanhydrid auszuführen.

E. Wende[5]) hat eine Methode zur Acetylierung des Sandelöls und Verseifung des Acetylsantalols veröffentlicht, deren Vorteile darin liegen, daß der Apotheker mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln der Offizin die Bestimmung ausführen kann. Acetylierung und Verseifung läßt er unter Druck geschehen. Erstere erfolgt in einer gut schließenden und mit Bindfaden zugebundenen Glasstöpselflasche von 100 g Inhalt in der Infundierbüchse eines angeheizten Dekoktoriums, die Verseifung des acetylierten Öls in gleicher Weise im Wasserbad des Dekoktoriums.

Nach der vom Verfasser beigegebenen Tabelle stimmen die Resultate dieser Methode gut mit denen überein, die nach der Vorschrift des D. A. B. V erhalten werden.

Statistisches. Die Ausfuhr von Sandelholz aus Britisch-Indien[6]), die sich während der Vorkriegsjahre zwischen 2000 und 2500 t jährlich bewegte, betrug 1922/23 501 t, 1923/24 739 t, 1925/26 979 t und 1926/27 866 t. Demgegenüber verarbeiteten die beiden staatlichen Fabriken in Maisur und Bangalur im Jahre 1925/26 1811 t, 1924/25 1697 t und 1922/24 750 t Sandelholz. — Das wichtigste Bestimmungsland des aus Britisch-Indien ausgeführten Sandelholzes ist Nordamerika, dessen Einfuhr 1926/27 630 t betrug. Deutschland führte in diesem Jahre 32 t Sandelholz ein.

[1]) Manchmal wird der Santalolgehalt von Fabrikanten ätherischer Öle noch nach der falschen Formel $C_{15}H_{26}O$ garantiert, wodurch ein um etwa 1 % höherer Gehalt vorgetäuscht wird.

[2]) Siehe auch die Tabellen am Schluß des I. Bandes S. 808 bis 831.

[3]) Pharmaceutical Journ. **55** (1895), 118.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1895**, 41.

[5]) Apotheker-Ztg. **29** (1914), 541.

[6]) Zander, Chem. Industrie **51** (1928), 255.

Aus Britisch-Indien wurden in den letzten Jahren folgende Mengen Sandelholzöl ausgeführt[1]):

1920/21	52 000 kg
1921/22	28 000 „
1922/23	54 000 „
1923/24	68 000 „
1924/25	86 000 „
1925/26	56 000 „
1926/27	65 000 „

Die Ausfuhr von Sandelholz und Wurzelholz aus Niederländisch-Indien[2]) hat, wie aus den nachstehenden Zahlen[3]) hervorgeht, ständig abgenommen:

	Stammholz	Wurzelholz
1913	398 297 kg	782 190 kg
1920	155 451 „	34 578 „
1921	160 714 „	77 075 „
1922	104 547 „	47 664 „
1923	87 306 „	33 185 „
1924	39 738 „	—
1925	46 341 „	82 308 „

307. Neukaledonisches Sandelholzöl.

Herkunft. Das Holz des in Neukaledonien einheimischen *Santalum austro-caledonicum* Vieillard gibt bei der Destillation ein Öl, das dem von *Santalum album* sehr ähnlich ist und ebenso wie dieses als Hauptbestandteil Santalol enthält. Im Jahre 1906 wurden aus Neukaledonien 194 206 und im Jahre 1907 141 602 kg von diesem Holze ausgeführt[4]). Gegenwärtig hat die Produktion an diesem Holz fast ganz aufgehört[5]).

Eigenschaften. Dickflüssiges Öl von intensiv gelber Farbe. d_{15° 0,9647 bis 0,978; $\alpha_D + 6^\circ 29'$ bis $-21^\circ 42'$[6]); n_{D20° 1,5062; S. Z. 0,9 bis 6,4; E. Z. 3,2 bis 5,4; E. Z. nach Actlg. 196,5 bis 206,7 = 90,5 bis 96,2 % Santalol; löslich in 2[6]) bis 4,5 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr.

[1]) Zander, Chem. Industrie **51** (1928), 255.
[2]) Derselbe, ebenda 421.
[3]) Ein Teil des Holzes stammt aus Portugiesisch-Timor.
[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **21** (1908), 1571.
[5]) Zander, Chem. Industrie **51** (1928), 512.
[6]) H. Haensel, Chem. Zentralbl. **1909**, II. 1557.

308. Fidschi-Sandelholzöl.

Das von den Fidschi-Inseln stammende Holz von *Santalum Yasi* Seem.[1]) war auf der Kolonial-Ausstellung von South-Kensington im Jahre 1886 ausgestellt. Es gab bei der Destillation 6,5 % ätherisches Öl von schwachem und wenig feinem Geruch, weshalb es für Parfümeriezwecke unbrauchbar ist[2]). Spez. Gewicht 0,9768; α_D — 25,5°[3]).

309. Westaustralisches Sandelholzöl.

Herkunft und Gewinnung. Das Holz von *Fusanus spicatus* R. Br. (*Eucarya spicata* Sprag. et Summ., *Santalum cygnorum* Miq., *S. spicatum* A. DC.) wird von Fremantle (Westaustralien) aus verschifft und kommt in Singapur als „Swan River Sandal Wood" auf den Markt. Es wird in Indien und China als Surrogat des indischen Sandelholzes von *Santalum album* gebraucht. Das Öl wurde bereits im Jahre 1875 von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig dargestellt (Ausbeute 2 %), später hat man die Destillation des Öls in Fremantle aufgenommen[4]), und gegenwärtig erscheint das Öl in großen Mengen auf dem europäischen und amerikanischen Markt.

Zur Darstellung des Öls kommen nach E. J. Parry[5]) wenigstens noch drei nahe verwandte Spezies in Betracht, nämlich *Santalum lanceolatum, S. acuminatum* und *S. persicarium.* Über die Stammpflanzen bestehen unter den Botanikern noch verschiedene Ansichten. Während nach dem Vorgang von R. Braun, Engler[6]) und Stoward[7]) *Fusanus spicatus* und *Santalum cygnorum* als synonym ansehen, sind Holmes[8]) sowie Sprague und Summerhayes[9]) der Meinung, daß in *Santalum* und *Fusanus* verschiedene Gattungen vorliegen. Wie

[1]) E. M. Holmes, Pharmaceutical Journ. III. 16 (1886), 820. — A. Petersen, ebenda 757.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 39.

[3]) Mc. Ewan, Pharmaceutical Journ. III. 18 (1888), 661.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 45.

[5]) Notes on Santal Wood Oil. Bristol 1898, S. 9.

[6]) Engler-Prantl, Natürliche Pflanzenfamilien, 3. Teil, 1. Hälfte, S. 212.

[7]) Bull. Imp. Inst. 17 (1919), 109.

[8]) Finnemore, Pharmaceutical Journ. 115 (1925), 168.

[9]) Kew Bull. 1927, 193; Bericht der Schimmel & Co. A.-G. 1928, 87.

Simmons[1]) mitteilt, hält Kessell, der Konservator der Wälder Westaustraliens, den westaustralischen Sandelbaum für eine wahre *Santalum*-Art. Perrot[2]) ist auf Grund eingehender Untersuchungen zu dem Ergebnis gelangt, daß das westaustralische Sandelholzöl von *Santalum spicatum* und *S. lanceolatum* gewonnen wird[3]).

Eigenschaften. Ein dem ostindischen Sandelholzöl ähnliches, aber durch seine Eigenschaften und Zusammensetzung deutlich verschiedenes Öl, dem auch im Geruch der typische Charakter des ostindischen fehlt. $d_{15°}$ 0,953[4]) (meist nicht unter 0,956) bis 0,983; $\alpha_D + 4° 36'$ bis $-9° 25'$, gelegentlich aber bis etwa $-15°$, Rechtsdrehung wird seltener beobachtet; $n_{D20°}$ 1,504 bis 1,509; S. Z. 0,8 bis 5; E. Z. 4,7 bis 18,7; E. Z. nach Actlg. 150 bis 207 (= 66 bis 96 % $C_{15}H_{24}O$); nicht immer völlig löslich in 70 %igem Alkohol, gewöhnlich aber in 3 bis 5 Vol., doch tritt bei weiterem Zusatz von Alkohol oft Opalescenz bis Trübung ein.

Nach Perrot[2]) haben die Öle von *Santalum spicatum* eine Drehung von -3 bis $-9°$, während das Rotationsvermögen der von *S. lanceolatum* gewonnenen -30 bis $-40°$ beträgt.

Auf Grund 5jähriger Beobachtungen sieht H. V. Marr[5]) die folgenden Konstanten als normal an: $d_{15,6°}$ 0,968 bis 0,972, $\alpha_D -4$ bis $-13°$, $n_{D25°}$ 1,496 bis 1,510, löslich in 3 bis 6 Vol. 70 %igen Alkohols, Alkoholgehalt (als Santalol berechnet) 92 bis 95 %. — *Fusanus*-Hölzer aus verschiedenen Distrikten lieferten Öle mit der Drehung: $\alpha_D + 2$ bis $-13°$. Die durch fraktionierte Destillation bei 20 mm Druck aus dem Öl gewonnenen Alkohole hatten die Drehung: $\alpha_D -7,72$ bis $-16,63°$.

Zusammensetzung. Die Frage nach der Zusammensetzung des westaustralischen Sandelholzöls ist noch nicht ganz geklärt. Besonders steht die endgültige Entscheidung, ob das Öl Santalol enthält oder nicht, noch aus.

Bei einer im Imperial Institute in London[6]) ausgeführten Oxydation eines westaustralischen Öls mit Permanganat wurden 8 % Santalensäure erhalten,

[1]) Chemist and Druggist **108** (1928), 171.

[2]) Bull. Sciences pharmacol. **34** (1927), 609.

[3]) Nach einer Mitteilung im Jahresbericht des Instituts f. angew. Botanik in Hamburg (1. 7. 1924 bis 31. 12. 1926) **1928**, S. 55, soll auch das Öl von *Boronia megastigma* als australisches Sandelholzöl vorkommen.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1898**, 45; vgl. auch ebenda Oktober **1888**, 36; April **1891**, 43; **1928**, 86.

[5]) Australas. Journ. Pharm. **7** (1926), 805; Pharmaceutical Journ. **118** (1927), 362.

[6]) Bull. Imp. Inst. **18** (1920), 162.

während die gleiche Behandlung eines ostindischen Öls mit 95 % Santalolgehalt eine Ausbeute an Säure von 24 % ergab.

Ein aus zuverlässiger Quelle stammendes Öl (600 g) wurde im Laboratorium von Schimmel & Co.[1]) durch zweimalige Fraktionierung in folgende Fraktionen zerlegt:

1. Sdp. (70 —) 100 bis 135° (6 mm) 135 g
2. „ 135 „ 145° „ 56 g
3. „ 145 „ 150° „ 92 g ($d_{15°}$ 0,9851; $[\alpha]_D + 4° 26'$)
4. „ 150 „ 153° „ 116 g ($d_{15°}$ 0,9824; $[\alpha]_D + 7° 18'$)
5. „ 153 „ 160° „ 141 g ($d_{15°}$ 0,9825; $[\alpha]_D + 7° 52'$)
6. „ 160 „ 182° „ 27 g
7. Rückstand . . . . 10 g.

Die Fraktionen 2 bis 5 besaßen alle einen schwach minzartigen Geruch mit einem mehr oder weniger deutlichen Anklang an Santalol. Es gelang jedoch nicht, eine dieser Alkoholfraktionen auf die übliche Weise (1-stündiges Erhitzen der Benzollösung mit Phthalsäureanhydrid im Wasserbad) in den Phthalester überzuführen. Mit negativem Resultat wurde auch versucht, die bei 145 bis 150° (6 mm) siedenden Anteile mit Benzoylchlorid und Pyridin und ebenso die nachfolgende Fraktion 4 (als Natriumverbindung) in Petroläther mit Phthalsäureanhydrid zu verestern. Dagegen wurde aus letztgenannter Fraktion in bekannter Weise durch Kochen mit Essigsäureanhydrid im Sandbad glatt das Acetat erhalten: Sdp. 156 bis 158° (5 mm), V. Z. 216,2 = etwa 100 % $C_{15}H_{23}O \cdot CO \cdot CH_3$, das im Geruch große Ähnlichkeit mit dem Essigester des Santalols zeigte. Der Phthalester dagegen wurde aus genannten Fraktionen bei 4- bis 6-stündigem Erhitzen im Ölbad erhalten, am Schluß der Untersuchung auch einmal beim Erhitzen von gleicher Dauer im Wasserbad (80°). Etwa 50 % dieser Fraktionen reagierten nicht. Eine feste Phthalestersäure wurde nicht erhalten. Die aus den Estern durch Verseifen gewonnenen Alkoholpräparate hatten folgende Konstanten:

Fraktion 5 (etwa 140°, 6 Std.). $d_{15°}$ 0,9898, $[\alpha]_D + 9° 16'$, $n_{D20°}$ 1,51470, Sdp. 146 bis 149° (4 bis 5 mm),

Fraktion 3 (etwa 135°, 3 bis 4 Std.). $d_{15°}$ 0,9843, $[\alpha]_D - 3° 18'$, $n_{D20°}$ 1,51184, Sdp. 149 bis 152° (6 mm),

Fraktion 4 (etwa 80°, 3 Std.). $d_{15°}$ 0,9767, $[\alpha]_D + 6° 18'$, Sdp. 141 bis 143° (3 bis 4 mm).

Sämtliche Präparate rochen schwach santalolartig und reagierten, analog dem Santalol, nicht mit Phenyl- und α-Naphthylisocyanat. Das Präparat aus Fraktion 3 lieferte bei der Verbrennung auf die Formel $C_{15}H_{24}O$ stimmende Werte:

1. 0,2369 g Sbst.: 0,7092 g CO_2, 0,2306 g H_2O. Gef. C 81,65 %, H 10,81 %.
2. 0,2112 g Sbst.: 0,6344 g CO_2, 0,2068 g H_2O. Gef. C 81,81 %, H 10,88 %.

Berechnet f. $C_{15}H_{24}O$ 81,82 %, 10,91 %.

Ameisensäure spaltete aus dem Alkohol beim Erhitzen Wasser ab.

Nach Semmler[2]) soll das aus Santalol durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig entstehende Santalal vom Sdp. 152 bis 155° (10 mm)

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 43.

[2]) Berl. Berichte **40** (1907), 1126.

ein Semicarbazon vom Smp. ca. 230° liefern. Im Gegensatz hierzu erhielten Schimmel & Co. bei wiederholter Darstellung von Santalal aus Santalol (aus ostindischem Öl) Semicarbazone, die zwischen 215 und 219° schmolzen. Semicarbazone von demselben Schmelzpunkt wurden auch erhalten aus Oxydationsprodukten vom Sdp. 130 bis 135° (4 mm), wie sie bei wiederholtem Arbeiten aus mit Phthalsäureanhydrid verestertem Alkohol (aus westaustralischem Öl) mit Chromsäure und Eisessig gewonnen wurden. Depressionen im Schmelzpunkt von mehr als 1° wurden bei Gemischen der Semicarbazone aus Santalal und dem Aldehyd (aus verestertem Alkohol aus westaustralischem Öl) nie beobachtet.

Aus dieser Untersuchung darf wohl geschlossen werden, daß in den Alkoholfraktionen des westaustralischen Öls ein Gemenge eines oder mehrerer in der Hauptsache mit Phthalsäureanhydrid nicht reagierender Sesquiterpenalkohole mit Santalol oder einem diesem sehr ähnlichen Alkohol vorliegt.

Aus der niedrigst siedenden Fraktion wurde nach der Behandlung mit Natrium durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung Bisabolentrichlorhydrat (Smp. 79,7 bis 80,5°) erhalten. Die Menge des in dem Öl enthaltenen Bisabolens beträgt aber nur wenige Prozente.

B. Sanjiva Rao und J. J. Sudborough[1]) isolierten aus dem Öl zwei Alkohole, die isomer mit den im ostindischen Sandelholzöle gefundenen α- und β-Santalolen sind und die α- und β-Fusanol genannt werden. (α-Fusanol: Sdp. 146 bis 149° [5 mm], $d_{15°}$ 0,9775, $[\alpha]_{D25°}$ + 5,7°, $n_{D25°}$ 1,5060; β-Fusanol: Sdp. 153 bis 155° [5 mm], $d_{15°}$ 0,9753, $[\alpha]_{D25°}$ + 26°, $n_{D25°}$ 1,5100.) Die Fusanole lieferten Phenylurethane und saure Phthalate. Wahrscheinlich sind es sekundäre Alkohole, denn sie reagierten langsamer als die Santalole mit Phthalsäureanhydrid. Ihrer Molekularrefraktion zufolge waren beide Fusanole bicyclische Verbindungen mit zwei doppelten Bindungen.

Simmons[2]) hält diese Untersuchung nicht für maßgebend, da sie an einem Öl mit einer Drehung von unter —1° vorgenommen sei, während die heutigen Handelsöle stärker nach links drehen.

A. R. Penfold[3]) konnte in von ihm selbst destillierten Ölen von *Eucarya spicata* und von *Santalum lanceolatum* kein

[1]) Journ. Ind. Inst. Science 5 (1923), 163. Nach Journ. chem. Soc. **124** (1923), I. 58.
[2]) *Loc. cit.*
[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. N. S. W. **62** (1928), 60. — Vgl. auch Perfum. Record **19** (1928), 417.

Santalol nachweisen, während er in westaustralischen Sandelholzölen des Handels 40 bis 45 % Santalol feststellte.

Der therapeutische Wert des australischen Öls soll sowohl nach Berichten des Commissioner of Public Health, Victoria Board of Health, als auch des Chief Medical Officer der Hospitäler in Melbourne dem des Öls von *Santalum album* mindestens gleich kommen. Auch das wissenschaftliche Komitee der Pharmaceutical Society hat den Wert und die Vorzüge des australischen Sandelöls in einem offiziellen Bericht anerkannt. Andrerseits stellten Fr. Boedecker und H. Ludwig[1]) durch Versuche an Kaninchen fest, daß westaustralisches Sandelholzöl *(Oleum Santali cygnorum)* im Gegensatz zu dem ostindischen keine experimentell nachweisbaren entzündungswidrigen Eigenschaften besitzt, und daß seine Verwendung als Ersatzmittel für *Oleum Santali* D. A. B. VI darum unzulässig ist.

Produktion und Handel. Aus Westaustralien wurden in den Fiskaljahren (endigend am 30. Juni) 1922/23 6870 lbs., 1923/25 36100 lbs., 1924/25 35400 lbs. und 1925/26 52200 lbs. Sandelholzöl ausgeführt. Um die Sandelholzölindustrie in Australien weiter zu fördern, beschränkte die Regierung die Ausfuhr von australischem Sandelholz auf höchstens 6000 t im Jahr[2]).

310. Südaustralisches Sandelholzöl.

Herkunft und Eigenschaften. *Fusanus acuminatus* R. Br. (*Santalum Preissianum* Miq.; *S. acuminatum* A. DC.; *S. cognatum* Miq.; *S. lanceolatum* Schlecht.), in Australien „Quandong" genannt, trägt eßbare Früchte, die die Bezeichnung „Native Peaches" führen[3]). Das Holz des Baumes ist dunkelbraun, von ungemein dichtem, zähem Gefüge und außerordentlich hart und schwer. Es enthält 5 % eines dickflüssigen, kirschroten Öls vom spez. Gewicht 1,022 bei 15°. Der Geruch ist angenehm balsamisch mit rosenähnlichem Beigeruch. Beim Stehen scheiden sich aus dem Öl Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren farblose, bei 104 bis 105° schmelzende Prismen bilden[4]).

Zusammensetzung. Der kristallinische Bestandteil des Öls ist von A. Berkenheim untersucht worden[5]). Dieser fand den

[1]) Pharm. Ztg. **73** (1928), 938.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 94.

[3]) F. von Müller, Select Extra-Tropical Plants. IX. Aufl. Melbourne 1895, S. 491.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1891**, 49 und Oktober **1891**, 34.

[5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **24** (1892), 688; Chem. Zentralbl. **1893**, I. 986.

Schmelzpunkt bei 101 bis 103° und stellte die Formel $C_{15}H_{24}O_2$ auf. Der Körper ist ein Alkohol, dessen Essigester bei 68,5 bis 69,5° schmelzende, hexagonale Tafeln bildet. Mit Phosphortrichlorid entsteht ein Derivat $C_{15}H_{23}OCl$ vom Smp. 119 bis 120,5°; Phosphorpentachlorid wirkt auf den Alkohol nicht ein. Der mit Hilfe der Natriumverbindung des Alkohols darstellbare Methyläther ist flüssig. Durch Kaliumpermanganat wird der Alkohol zu der ebenfalls flüssigen Säure $C_7H_{14}O_2$ oxydiert.

311. Osyrisöl.

Aus einem sogenannten ostafrikanischem Sandelholz, das, wie durch die botanische Untersuchung festgestellt wurde, von einer *Osyris*-Art, wahrscheinlich *tenuifolia* Engl.[1]) abstammte, erhielten Schimmel & Co.[2]) bei der Destillation mit Wasserdampf 4,86 % eines hellbraunen Öls, dessen Geruch etwas an Vetiveröl und gleichzeitig auch an Gurjunbalsam erinnerte, der von dem des ostindischen Sandelöls aber jedenfalls ganz verschieden war. $d_{15°}$ 0,9477; α_D — 42° 50′; $n_{D20°}$ 1,52191. Die Esterzahl war 11,1 und nach der Actlg. 72,8, woraus sich ein Gehalt an Sesquiterpenalkohol von 30,5 % ergeben würde, berechnet auf $C_{15}H_{26}O$. Das Öl ist relativ schwer löslich, denn zur Lösung von 1 Vol. sind 7 bis 8 Vol. 90 %igen Alkohols erforderlich.

Zwei Öle aus afrikanischem Sandelholz, über deren botanische Herkunft aber nichts gesagt wird, werden von H. Haensel[3]) beschrieben; bei der Ähnlichkeit der Eigenschaften ist die gleiche Abstammung mit dem Osyrisöle nicht unwahrscheinlich. $d_{20°}$ 0,9589 und 0,9630; α_D — 40,6 und — 60,96°; S. Z. 1,7, V. Z. 17,9 und 8,1; V. Z. nach Actlg. 88,3 und 68,6. Sie enthalten ein Sesquiterpen (Sdp. 263,5 bis 265° bei 447 mm; $d_{20°}$ 0,9243; α_D — 32,91°) und einen Sesquiterpenalkohol (Sdp. 186 bis 188° bei 25 mm).

---

[1]) Vgl. hierzu A. Engler u. G. Volkens, Über das wohlriechende ostafrikanische Sandelholz (*Osyris tenuifolia* Engl.). Notizblatt des Königl. botan. Gartens und Museums zu Berlin. Nr. 9. Ausgegeben am 7. VIII. 1897.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 111.

[3]) Chem. Zentralbl. **1906**, II. 1496 und **1909**, I. 1477.

312. Afrikanisches Sandelholzöl.

Die botanische Abstammung dieses Öls ist nicht bekannt. Das als Sandelholz bezeichnete Holz, aus dem das Öl destilliert wurde, war von dunkelbrauner Farbe, ungemein hart und zäh und war von Tamatave (Madagaskar) über Sansibar nach Europa gekommen. Es lieferte bei der Destillation 3 % eines rubinroten Öls von der Konsistenz des ostindischen Sandelholzöls. Das spez. Gewicht betrug 0,969, der Geruch ähnelte dem des westindischen Sandelholzöls[1]).

Das Holz ist vielleicht identisch mit dem von *Osyris tenuifolia* Engl. (siehe S. 526) oder mit dem im nördlichen Madagaskar unter dem Namen *„Hasoranto"* vorkommenden Holz, das ähnliche Eigenschaften wie Sandelholz besitzen soll[2]).

Familie: ARISTOLOCHIACEAE.

313. Haselwurzöl.

Oleum Asari Europaei. — Essence d'Asaret. — Oil of Asarum Europaeum.

Herkunft und Eigenschaften. Die Wurzel des in schattigen Laubwäldern Europas, Sibiriens und des Kaukasus wachsenden *Asarum europaeum* L. gibt bei der Destillation etwa 1 % eines dicken, schweren, in Wasser untersinkenden Öls von brauner Farbe, kräftig aromatischem Geruch und pfefferartig brennendem Geschmack. Oft erstarrt das Öl zum Teil bald nach der Destillation, manchmal setzen sich aber erst nach längerem Stehen Kristalle von Asaron ab. Das spez. Gewicht des Asarumöls liegt zwischen 1,018 und 1,068; der Drehungswinkel ist wegen der dunklen Farbe bisher nicht bestimmt worden.

Zusammensetzung. Die Ausscheidung eines festen Körpers aus dem Haselwurzöl wurde zuerst im Jahre 1814 von Görz[3]) beobachtet. J. L. Lassaigne und H. Feneulle[4]) scheinen das durch Destillation der Wurzel mit Wasser erhaltene Stearopten

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1891, 49.
[2]) J. C. Sawer, Odorographia. London. 1892. Vol. 1, p. 325.
[3]) Pfaff, System der Materia Medica III. (1814), 230.
[4]) Journ. de Pharm. 6 (1820), 561 ff. — Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 5 II. (1821), 71.

für Campher gehalten zu haben. Weitere Mitteilungen darüber rühren von Gräger[1]) her sowie von Blanchet und Sell[2]), die die erste Elementaranalyse des Asarumcamphers ausführten. C. Schmidt[3]) beschäftigte sich hauptsächlich mit den kristallographischen Eigenschaften des Körpers, dem er den noch heute gebräuchlichen Namen „Asaron" gab.

Die Eigenschaften und Derivate des Asarons sind in Bd. I, S. 618 beschrieben.

Durch Destillation der das Asaron begleitenden Anteile des Asarumöls isolierte A. S. F. Petersen[4]) eine linksdrehende, von 162 bis 165° siedende Fraktion, die l-Pinen enthielt. Sie gab beim direkten Bromieren ein flüssiges Monobromid und nach dem Erhitzen auf 250° das bei 122° schmelzende Dipententetrabromid.

Die höher siedenden Bestandteile des Öls gingen hauptsächlich um 250° herum über und waren nach der Formel $C_{11}H_{14}O_2$ zusammengesetzt. Mit Natriumnitrit und Eisessig wurde ein bei 118° schmelzendes Nitrit erhalten. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff wurde Jodmethyl abgespaltet, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bildete sich Veratrumsäure. Auf Grund dieses Verhaltens sah Petersen den bei 250° siedenden Körper für Methyleugenol an.

Mittmann[5]) ist jedoch der Ansicht, daß hier nicht Methyleugenol, sondern Methylisoeugenol vorliegt, und zwar auf Grund von Vergleichen, die er mit synthetischem, aus Bayöl-Eugenol dargestelltem, sowie im Bayöl natürlich vorkommendem Eugenolmethyläther anstellte. Da aber das Phenol des Bayöls, aus dem Mittmann den Methyläther gewann, wie sich später herausstellte, ein Gemenge von Eugenol mit Chavicol ist, so kann der Methyläther Mittmanns kein reiner Körper gewesen sein, und es sind die darauf gegründeten Schlüsse wertlos. Es muß also vorläufig dahingestellt bleiben, ob im Asarumöl Eugenolmethyläther oder Isoeugenolmethyläther enthalten ist.

Die höchstsiedende Fraktion des Öls ist durch einen nicht näher untersuchten Körper grün gefärbt.

Teilweise abweichende Ergebnisse hatte eine von St. Gerö[6]) an einem in der Nähe von Klausenburg (Kolozsvár) gewonnenen

[1]) J. N. Gräger, *Dissertatio de Asaro Europaeo.* Göttingen 1830.
[2]) Liebigs Annalen **6** (1833), 296.
[3]) Ebenda **53** (1845), 156.
[4]) Arch. der Pharm. **226** (1888), 89. — Berl. Berichte **21** (1888), 1057.
[5]) Arch. der Pharm. **227** (1889), 543.
[6]) Riechstoffindustrie **3** (1928), 176, 195, 214; Chem. Zentralbl. **1929**, I. 946.

Öl ausgeführte Untersuchung, bei der folgende Bestandteile festgestellt wurden. Asarylaldehyd, $C_{10}H_{12}O_4$, vom Smp. 114° (Oxim, Smp. 138°); Asaron (Dibromid, Smp. 86°); Diasaron, $(C_{12}H_{16}O_3)_2$, Smp. 100° (Oxydation zu Asaronsäure, Smp. 144°); die niedrigst (von 145 bis 154° bei 20 bis 22 mm) siedende Fraktion enthält eine ätherartige Verbindung $C_{11}H_{18}O$, die von 155 bis 163° siedende (20 bis 22 mm) ein Sesquiterpen und einen Sesquiterpenalkohol.

314. Canadisches Schlangenwurzelöl.

Oleum Asari Canadensis. — Essence de Serpentaire du Canada. — Oil of Canada Snakeroot.

Herkunft und Gewinnung. *Asarum canadense* L. ist in den Vereinigten Staaten unter den volkstümlichen Bezeichnungen „Canada Snakeroot, Wild Ginger, Canadian Asarabacca" bekannt. Die Wurzel enthält ein wohlriechendes ätherisches Öl, das in Nordamerika in der Parfümerie vielfach Verwendung findet. Bei der Destillation geben trockne Wurzeln 3 bis 4,5 %, die Wurzelfasern, die weniger reich an Öl sind, 1 bis 3 % Öl.

Eigenschaften. Das Öl hat eine gelbe bis gelbbraune Farbe und einen starken, angenehmen, aromatischen Geruch und Geschmack. Die Eigenschaften der aus den Wurzelfasern gewonnenen Öle weisen geringe Unterschiede gegenüber den aus den Wurzeln erhaltenen auf[1]). Die Konstanten von zwei aus zerkleinerter Wurzel mit Fasern destillierten Ölen waren folgende:

1. $d_{15°}$ 0,9508, α_D — 22° 0′, $n_{D20°}$ 1,48537, S. Z. 3,7, E. Z. 115,9, E. Z. nach Actlg. 140,1, löslich in 2,7 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

2. $d_{15°}$ 0,9519, α_D — 10° 30′, $n_{D20°}$ 1,48987, S. Z. 4,7, E. Z. 74,7, E. Z. nach Actlg. 125,0, löslich in 2,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

Das aus den Wurzeln ohne Fasern gewonnene Öl hatte folgende Eigenschaften:

1. $d_{15°}$ 0,9516, α_D — 2° 50′, $n_{D20°}$ 1,48508, S. Z. 3,7, E. Z. 117,6, E. Z. nach Actlg. 137,2, löslich in 2,3 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

2. $d_{15°}$ 0,9520, α_D — 10° 42′, $n_{D20°}$ 1,48863, S. Z. 3,1, E. Z. 86,1, E. Z. nach Actlg. 125,8, löslich in 2,3 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 94 und April **1909**, 84.

Ein aus den Fasern der Schlangenwurzel gewonnenes Öl hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9659, α_D — 39° 40′, $n_{D20°}$ 1,50280, S. Z. 2,2, E. Z. 39,2, E. Z. nach Actlg. 110,2; nicht löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols, löslich in 0,9 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

Zwei normale Destillate (Handelsöle) hatten $d_{15°}$ 0,9593 und 0,952; α_D — 1° 42′ und — 3° 24′.

Ein Destillat aus trockner Wurzel mit Kraut begann bei 20° zu erstarren und hatte: $d_{20°}$ 1,0446, $d_{25°}$ 1,0406; es löste sich in 0,5 Vol. 80 %igen und in 2 Vol. 70 %igen Alkohols; die letztere Lösung schied bei Zusatz von 8 Vol. Alkohol derselben Stärke Kristalle ab.

Zusammensetzung. Nachdem das Öl von F. B. Power[1]) bereits im Jahre 1880 untersucht worden war, wurde es i. J. 1902 von demselben Autor zusammen mit F. B. Lees[2]) einer nochmaligen genauen Untersuchung unterworfen. Als Bestandteile des Öls sind nunmehr aufgefunden: 1. ein Phenol $C_9H_{12}O_2$[3]). 2. α-Pinen (Nitrolpiperidid, Smp. 118 bis 119°), offenbar ein Gemenge der beiden optisch aktiven Modifikationen. 3. d-Linalool (Oxydation zu Citral; Naphthocinchoninsäure, Smp. 195 bis 198°). Dieser Alkohol war bei der ersten Untersuchung als Asarol bezeichnet worden. 4. l-Borneol (Oxydation zu Campher; Oxim, Smp. 115 bis 116°). 5. l-α-Terpineol (Dipentendijodhydrat, Smp. 80°; Oxydation zum Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$, Smp. 62°). 6. Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 81 bis 82°). 7. Methyleugenol (Oxydation zu Veratrumsäure; Bromeugenolmethylätherdibromid, Smp. 78 bis 79°). 8. Ein blaues Öl (Azulen?) von unbestimmter Zusammensetzung, das aus sauerstoffhaltigen Verbindungen mit alkoholischem Charakter besteht. 9. Ein Lacton $C_{14}H_{20}O_2$. 10. Palmitinsäure. 11. Essigsäure und 12. ein Gemisch höherer und niederer Fettsäuren.

Der Gehalt an Eugenolmethyläther im ursprünglichen Öl, ermittelt nach dem Zeiselschen Verfahren, belief sich auf 36,9 %, der Gehalt an Estern (berechnet als $C_2H_8O_2 \cdot C_{10}H_{17}$) auf 27,5 %.

---

[1]) On the constituents of the rhizome of Asarum canadense L. Dissertation, Straßburg 1880. — Proceed. Americ. Pharm. Ass. 28 (1880), 464. — Pharm. Rundsch. (New York) 6 (1888), 101.

[2]) Journ. chem. Soc. 81 (1902), 59.

[3]) Nach einer Mitteilung des Herrn Dr. C. Kleber in Clifton, N. J., enthält das Öl Eugenol, das durch das Benzoat identifiziert wurde.

Der Gesamtgehalt an Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ wurde zu 34,9 % bestimmt, woraus sich ergibt, daß etwa 13,3 % nicht veresterte Alkohole vorhanden sind. Da das Öl ferner ungefähr 2 % Pinen enthält, so würden die hochsiedenden Bestandteile, das blaue Öl usw., etwas weniger als 20 % ausmachen.

315. Öl von Asarum arifolium.

Herkunft und Gewinnung[1]. Die Blätter und noch mehr die Wurzeln der amerikanischen Pflanze *Asarum arifolium* Mchx. enthalten ein ätherisches Öl, das bei der Destillation mit Wasserdampf in einer Ausbeute von 7 bis 7,5 % erhalten wird.

Eigenschaften[1]. Farbloses, bitter schmeckendes Öl von angenehm aromatischem, an Sassafras erinnerndem Geruch. d 1,0585 bis 1,0609; $\alpha_D -2° 55'$ bis $-3° 7'$; $n_{D20°}$ 1,531065 bis 1,531875.

Zusammensetzung. Nach E. R. Miller[1] ist der Hauptbestandteil des Öls Safrol (α-Homopiperonylsäure, Smp. 127 bis 128°; Piperonylsäure, Smp. 227 bis 228°). Ferner wurden nachgewiesen l-α-Pinen (Nitrolpiperidid, Smp. 118 bis 119°), Eugenol (Benzoyleugenol, Smp. 69 bis 70°), in geringer Menge ein zweites Phenol, das mit Eisenchlorid eine grüne Farbreaktion gibt, Methyleugenol (Tribromid, Smp. 78 bis 79°), Methylisoeugenol (Dibromid, Smp. 99 bis 101°) und Asaron (Smp. 62 bis 63°).

316. Öl von Asarum Blumei.

Nach Y. Asahina[2] ist die chinesische Droge „*To-ko*" das getrocknete ganze Kraut (mit Wurzeln und Rhizom) von *Asarum Blumei* Duch.; es enthält 1,4 % ätherisches Öl von gelblicher Farbe und sassafrasähnlichem Geruch; $d_{15°}$ 1,0788; $[\alpha]_D + 5° 3'$; S. Z. und V. Z. 0. Von Bestandteilen wurden Eugenol, Safrol und ein terpenartiger Körper nachgewiesen. Die im Handel unter dem Namen „*Sai-sin*" oder „*Si-sin*" vorkommende Droge, als deren Stammpflanze *Asarum Sieboldi* angegeben wird, stammt nach Asahina ebenfalls von *A. Blumei* Duch. und ist also mit *To-ko* identisch.

[1] Arch. der Pharm. **240** (1902), 371.

[2] Journ. of the pharm. Soc. of Japan **1907**, 361; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 12.

317. Öl von Asarum caudatum.

Herkunft und Gewinnung. *Asarum caudatum* Lindl., wilder Ingwer genannt, ist eine ausdauernde, in Washington, z. B. im White River Valley, verbreitete Aristolochiacee, deren Rhizome sich durch ihren durchdringenden, ingwerartigen Geruch und durch einen gewürzigen, scharfen Geschmack auszeichnen. Aus den getrockneten Rhizomen und Wurzeln einerseits und den Blättern und Blütenblättern andrerseits gewannen H. M. Burlage und E. V. Lynn[1]) durch Wasserdampfdestillation in verschiedenen Vegetationsperioden die ätherischen Öle. Die besten Ausbeuten wurden im Oktober erhalten, und zwar aus den Rhizomen 4 % und aus den Blättern und Blütenblättern 0,9 %.

Eigenschaften. Das Blätteröl hatte die Konstanten: $d_{20°}$ 0,9299, $[\alpha]_{D20°}$ + 0,55°, $n_{D20°}$ 1,5060. Genauer wurde das in größerer Menge gewonnene Öl aus den Rhizomen und Wurzeln untersucht: $d_{20°}$ 0,9377, $[\alpha]_{D20°}$ — 3,26°, $n_{D20°}$ 1,500, S. Z. 1,61, E. Z. 24,25, E. Z. nach Actlg. 58,51, Phenole 4,8 %, Aldehyde 3,2 %. Erwähnt sei, daß ein im November destilliertes Wurzelstocköl rechtsdrehend ($[\alpha]_{D20°}$ + 1,21°) war.

Zusammensetzung. In dem Gemisch der aus den Rhizomen und Wurzeln zu verschiedenen Zeiten gewonnenen Öle, das man in 10 zwischen 90 und 261° siedende Fraktionen (Hauptfraktion 235 bis 246°, 60 %) zerlegte, wurden gegen 10 % Asaron (Smp. 61°), 60 bis 75 % Methyleugenol (Tribromderivat, Smp. 78°; Oxydation zu Veratrumsäure, Smp. 180 bis 181°) oder nahe verwandte Methoxyverbindungen, etwas Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103°) und andere, noch nicht identifizierte Terpene gefunden.

318. Virginisches Schlangenwurzelöl.

Herkunft und Gewinnung. Die Wurzeln von *Aristolochia serpentaria* L. sowohl wie von *A. reticulata* Nutt. sind in Nordamerika offizinell und als *Serpentaria* der *U. S. Pharmacopoeia* einverleibt. Wie sich die Wurzeln der beiden Pflanzen in ihrem Äußern und in ihren Wirkungen gleichen, so sind auch die aus ihnen dargestellten Öle ähnlich.

[1]) Journ. Americ. pharm. Assoc. 16 (1927), 497.

Die Wurzel von *Aristolochia serpentaria* L. gibt bei der Destillation 1 bis 2 % hellbraunes Öl von baldrianähnlichem, auch an Ingwer erinnerndem Geruch. d_{15° 0,951 bis 0,990; $\alpha_D + 21$ bis $+ 26°$; n_{D20° 1,4972 bis 1,4980; S. Z. 2 bis 3; E. Z. 65 bis 80; E. Z. nach Actlg. 105 bis 115. Löslich in 15 bis 20 Vol. 80 %igen und in 0,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols.

Als wesentlichster Bestandteil ist in dem Öle von M. Spica[1]) Borneol nachgewiesen worden.

Bei der Destillation kleiner Mengen der Wurzel von *Aristolochia reticulata* Nutt. erhielt J. C. Peacock[2]) nur 0,61 bis 0,94 % Öl von goldgelber Farbe und campher- und baldrianartigem Geruch. $d_{15,5^\circ}$ 0,974 bis 0,978; $\alpha_D - 4°$.

Das Öl enthielt ein bei 157° siedendes Terpen (vielleicht Pinen), ferner Borneol, das als Ester an eine nicht näher bestimmte Säure (vielleicht Tiglinsäure?) gebunden ist.

319. Osterluzeiöl.

Das Öl aus der Wurzel von *Aristolochia clematitis* L. wurde von Winckler[3]) und von Frickhinger[4]) dargestellt. Ersterer erhielt aus der trocknen Wurzel 0,4 % Öl. Walz[5]) destillierte die ganze Pflanze und gewann dabei ein goldgelbes, dickflüssiges, sauer reagierendes Öl vom spez. Gewicht 0,903.

320. Öl von Aristolochia cymbifera var. genuina.

Die lufttrockene Wurzel von *Aristolochia cymbifera* Mart. et Zucc. var. *genuina* Masters, einer in den Staaten S. Paulo, Espiritu Santo, Minas, Bahia und Rio de Janeiro vorkommenden und dort *„Mil homen“*, *„Raiz de mil homens“*, *„Cipo de mil homen“*, *„Jarro“*, *„Papo de gallo“*, *„Cipo mata cabras“* genannten Aristolochiacee, enthält nach Th. Peckolt[6]) 0,082 % eines penetrant aromatisch, etwas campherartig riechenden, brennend schmeckenden ätherischen Öls (d 0,897).

[1]) Gazz. chim. ital. 17 (1887), 313; Jahresb. für Pharm. 1887, 45.
[2]) Americ. Journ. Pharm. 63 (1891), 257.
[3]) Jahrb. f. prakt. Pharm. 19 (1849), 71.
[4]) Repertorium f. d. Pharm. III. 7 (1851), 1.
[5]) Jahrb. f. prakt. Pharm. 26 (1853), 65.
[6]) Pharm. Rundsch. (New York) 11 (1893), 182.

321. Öl von Aristolochia odora.

Aus den frischen Blättern von *Aristolochia odora* Steud., einer im Staate Rio de Janeiro „*Calunga*“, im Staate Minas „*Simaba ferruginea St. Hil.*“, ferner öfter auch „*Calunga cipi*“ und „*Jarrinho cheiroso*“ genannten strauchartigen Schlingpflanze, gewann Th. Peckolt[1]) durch Destillation 0,14 % eines eigentümlich, nicht unangenehm riechenden, brennend schmeckenden ätherischen Öls (d 0,877).

322. Micania Guacoöl.

Die aus Südamerika stammende Droge *Micania Guaco*[2]) stammt entweder von *Aristolochia Sellowiana* Duch. oder von *A. macroura* Gom. und soll nach dem Vorschlag von O. Tunmann vorläufig als *Rhizoma Aristolochiae Paraguay* bezeichnet werden.

Sie enthält etwa 1 % eines hellgelben Öls von angenehmem, minzartigem Geruch und brennendem, kühlendem Geschmack. d_{15° 0,853; $\alpha_D - 9° 35'$; S. Z. 4,06; V. Z. 16,25. Beim Destillieren ging die Hauptmenge bei 240° (760 mm) oder 160 bis 170° (65 mm) über. Das Öl enthält eine kristallinische Säure, ein kristallinisches Phenol, einen Ester und einen terpenartigen Körper.

Familie: POLYGONACEAE.

323. Rhaponticumöl.

Die zerkleinerte Wurzel von *Rheum rhaponticum* L. gibt bei der Destillation 0,0041 % eines intensiv gelben, konkreten Öls vom Smp. 25,5°. Es enthält Chrysophansäure vom Smp. 158°[3]).

324. Knöterichöl.

Bei der Untersuchung der Bestandteile des in Rußland als Volksheilmittel viel gebrauchten Krautes des pfirsichblättrigen Knöterichs, *Polygonum persicaria* L., hat P. Horst[4]) 0,053 %

---

[1]) Pharm. Rundsch. (New York) **11** (1893), 182.

[2]) Handelsbericht von Gehe & Co. **1910**, 150.

[3]) H. Haensel, Apotheker-Ztg. **17** (1902), 498.

[4]) Chem.-Ztg. **25** (1901), 1055.

ätherisches Öl gefunden. Es bestand zum größten Teil aus einem Gemenge flüchtiger Fettsäuren, von denen Essigsäure und Buttersäure in Form ihrer Silbersalze isoliert wurden. Der übrige Teil des ätherischen Öls enthielt eine kristallinische, campherartige Substanz, das Persicariol, und einen flüssigen Körper.

325. Öl von Rumex Ecklonianus.

F. Tutin und H. W. B. Clewer[1]) gewannen aus dem alkoholischen Extrakt von *Rumex Ecklonianus* durch Destillation mit Wasserdampf eine kleine Menge eines ätherischen Öls, das einen festen Bestandteil ausschied. Beim Umkristallisieren aus Essigester wurden gelbbraune Prismen erhalten, die bei 159° schmolzen; ihre alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

Familie: CHENOPODIACEAE.

326. Amerikanisches (Baltimore-) Wurmsamenöl.

Oleum Chenopodii Anthelmintici. — Essence de Semen-contra d'Amérique; Essence d'Ansérine vermifuge. — Oil of American Wormseed.

Herkunft. Die in Nordamerika wildwachsende oder kultivierte Pflanze *Chenopodium ambrosioides* L. var. *anthelminticum* Gray (American Wormseed) enthält ein ätherisches Öl, das seinen Sitz ausschließlich in den Drüsenhaaren hat, die sich auf den Früchten, dem Fruchtknoten, den Blättern[2]) und den jüngeren Stengeln[3]) finden. Es lassen sich drei Varietäten[4]) der Pflanze unterscheiden, von denen eine wild vorkommt und zwei kultiviert werden.

Kultur und Ernte. Zu Beginn des Frühlings sät man in Nordamerika die einjährige Pflanze ins Saatbeet und pflanzt die Sämlinge, sobald sie 4 Zoll hoch geworden sind, mit Hilfe von Maschinen, wie sie zum Pflanzen von Tabak und Tomaten verwendet werden, in Reihen von 3 Fuß Abstand und 18 Zoll von-

[1]) Journ. chem. Soc. 97 (1910), 1; Chem. Zentralbl. **1910**, I. 935.
[2]) E. H. Wirth, Journ. Americ. pharm. Assoc. 9 (1920), 127.
[3]) A. Hogstad, Americ. Journ. Pharm. 98 (1926), 188.
[4]) C. Sparhawk, Perfum. Record 12 (1921), 388. Die Abhandlung enthält Abbildungen der Varietäten.

einander entfernt. Die Ernte beginnt Mitte September; das Schneiden geschieht mit einer Art von Getreide-Ernte-Maschinen, die das geschnittene Kraut in lose Bündel binden, welche man auf dem Felde halb trocken werden läßt. Der Ertrag an Öl aus einem Acker (acre) schwankt von 30 bis 70 lbs.[1]).

Das Zentrum der Kultur ist Carroll County, Maryland. Das Gebiet, in dem die Pflanze angebaut wird, erstreckt sich von etwas nördlich Weston bis südlich Woodbine und ist etwa 15 englische Meilen lang und 4 Meilen breit. Etwa 100 Farmen — jede Farm umfaßt bis zu 13 acres, bezw., als Genossenschaftsfarm, bis zu 20 acres — bauen die Pflanze systematisch an, um dann die Ernte zu den zwölf in der Gegend vorhandenen Destillationsbetrieben zu schaffen[2]).

Seit mehreren Jahren hat man auch in Illinois[3]) und in Süd-Dakota[4]) mit gutem Erfolg angefangen anzubauen und zu destillieren.

Über die Anbauversuche von *Chenopodium* in Ländern außerhalb Amerikas (Britisch- und Niederländisch-Ostindien, Bengalen, Deutschland und Marokko) und über die dort gewonnenen Öle liegen verschiedene Mitteilungen vor. Aus den zum Teil recht dürftigen Angaben geht hervor, daß es bis jetzt noch nicht gelungen ist, außerhalb Amerikas ein dem amerikanischen Öl vollkommen gleichwertiges oder konkurrenzfähiges Produkt zu gewinnen[5]).

Gewinnung. Das Zentrum der Destillation ist Westminster in Maryland. Die Öldestillation ist wegen der labilen Natur des Ascaridols, des Hauptbestandteil des Öls, mit Schwierigkeiten verknüpft. Vor einer Reihe von Jahren verschlechterte sich die Qualität der Handelsöle merklich, d. h. die Öle wurden spezifisch leichter, und die Löslichkeit in 70 %igem Alkohol nahm ab, während gleichzeitig ihr Gehalt an Ascaridol zurückging. Durch Versuche, die von Schimmel & Co.[6]) unternommen wurden, gelang es, die Ursache hierfür aufzufinden. Man stellte fest, daß sich Ascaridol bei längerem Kochen mit Wasser unter

[1]) A. F. Sievers, U. S. Dept. of Agriculture, Techn. Bull. Nr. 16, Jan. 1928, 28.

[2]) L. Sullivan, Perfum. Record **12** (1921), 39.

[3]) Oil Paint and Drug Reporter **104** (1923), Nr. 29, S. 58. — Journ. Americ. pharm. Assoc. **13** (1924), 201.

[4]) A. Hogstad, Americ. Journ. Pharm. **96** (1924), 809.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 83.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 108.

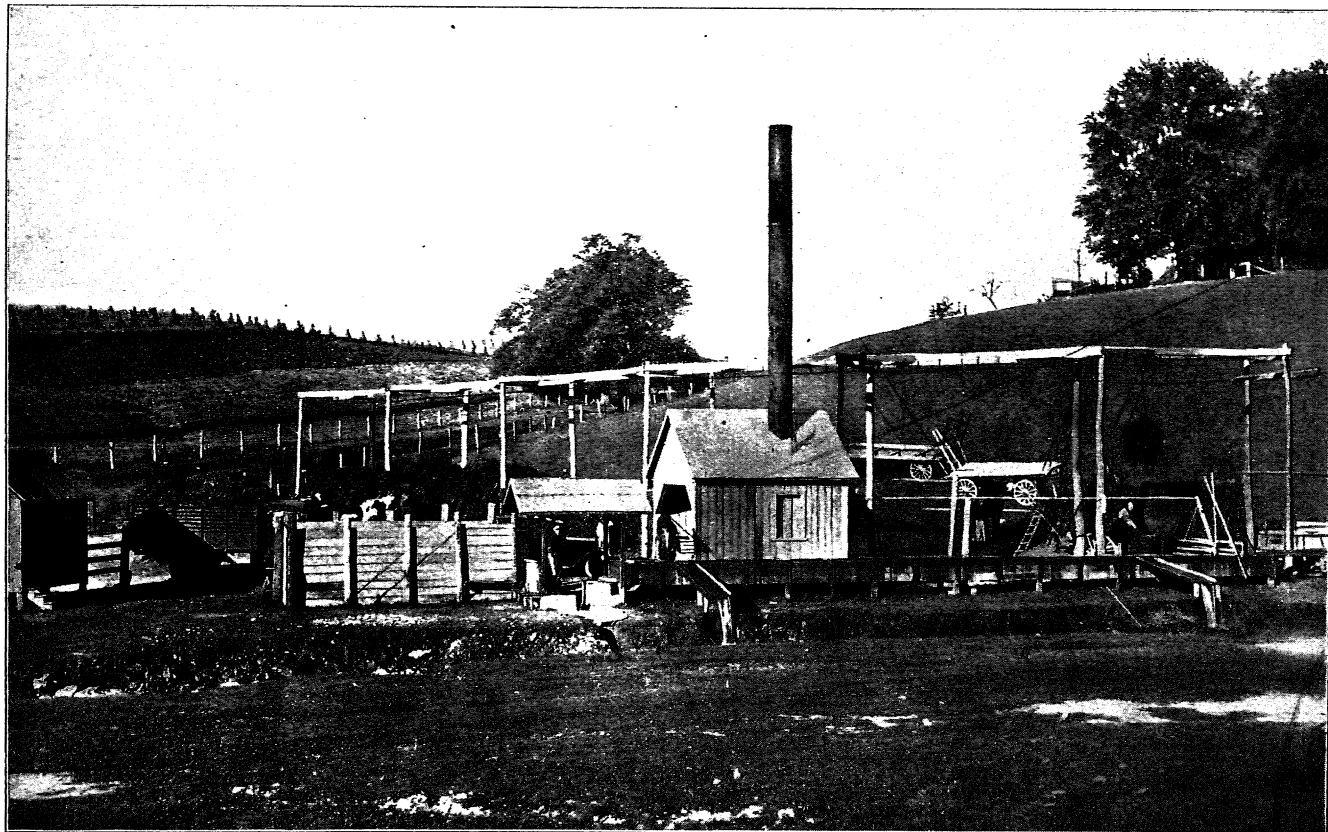



Fig. 35.

Destillation von Wurmsamenöl in Nordamerika. Anlage der Carroll County Essential Oil Co. in Woodbine, Md.

Bildung von Bestandteilen zersetzt, die spezifisch leichter und gleichzeitig schwerer löslich in 70%igem Alkohol sind. Die Konstanten eines normalen Öls vor und nach dem Kochen mit Wasser waren folgende:

	normales Öl:	nach zweistündigem Kochen mit Wasser:
d_{15° . . .	0,9878	0,9632
α_D . . .	$-4^\circ 28'$	$-5^\circ 44'$
	löslich in 3 Vol. 70%igen Alkohols	nicht löslich in 70%igem Alkohol.

Aus den unter Berücksichtigung dieses Umstandes unternommenen, mehrfach abgeänderten Destillationsversuchen ging hervor, daß man, um zu einem normalen Öl zu gelangen, die Destillationszeit möglichst verkürzen muß, also nicht zu große Blasen wählen soll, und daß man, um eine bessere Trennung von Öl und Wasser zu bewirken, den Kühler warm bis heiß gehen lassen muß. Das so erhaltene Destillationswasser, das nur wenig Öl enthält, läßt man am besten weglaufen. Verwendet man es zur nächsten Destillation wieder, so wird das in ihm enthaltene Ascaridol durch die Hitze zum Teil zersetzt und verschlechtert das übergehende Öl, dessen Dichte es erniedrigt. Auch ist es vorteilhaft, möglichst geräumige Vorlagen zum Auffangen des Öls zu nehmen, damit das Öl Zeit hat, sich von dem Wasser zu trennen.

Bestätigt wurden diese Ergebnisse durch Untersuchungen, die G. A. Russell[1]) anstellte.

Er zog in der Versuchsstation zu Arlington, Va., aus Samen Chenopodiumpflanzen der sogenannten großen Varietät und unterwarf in zwei Versuchen je 150 kg Kraut der Destillation. Beim ersten Versuch dauerte die Destillation nur 30 Minuten, und zwar wurden in der Minute 3,65 lbs. Dampf kondensiert. Die Temperatur des Destillates hielt man auf 60 bis 74°. Beim zweiten Versuch wurde die Destillationsdauer auf 60 Minuten bei einem Dampfstrom von 1,82 lbs. in der Minute ausgedehnt und die Temperatur des Destillates auf 22° herabgedrückt. Die Ergebnisse der beiden Versuche waren folgende:

	Ausbeute	d_{25°	α_{25°	Löslichkeit in 70%igem Alkohol	Ascaridolgehalt[2])
Versuch 1.	0,183 %	0,9631	$-5^\circ 30'$	8 Vol.	73 %
Versuch 2.	0,123 %	0,9338	$-6^\circ 55'$	unlöslich	60 %

Russell bemerkt, daß er für die verschieden große Ausbeute bei seinen Versuchen keine rechte Erklärung finden könne. Demgegenüber sei auf folgendes hingewiesen: Chenopodiumöl und Wasser unterscheiden sich bei

[1]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **11** (1922), 255.

[2]) Der hier angegebene Ascaridolgehalt scheint reichlich hoch.

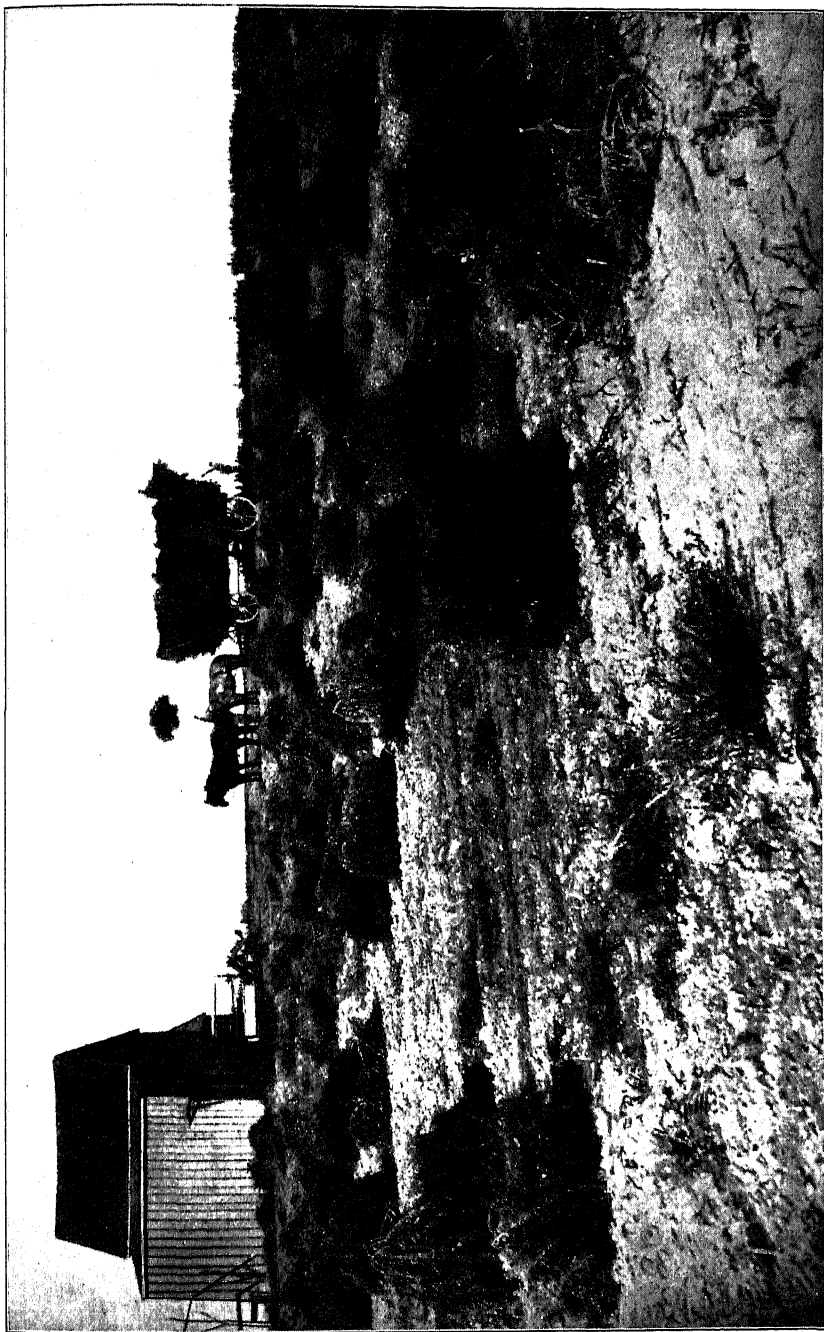



Fig. 36.

Ernte von *Chenopodium ambrosioides* var. *anthelminticum* bei der Carroll County Essential Oil Co. in Woodbine, Md., Nordamerika.

gewöhnlicher Temperatur nur wenig in der Dichte und sind bei guter Kühlung schwer voneinander zu trennen. Bei höherer Temperatur wird der Unterschied der spezifischen Gewichte größer und die Trennung der beiden Flüssigkeiten leichter. Hieraus geht ohne weiteres hervor, daß die Destillation bei guter Kühlung in der Regel erheblich größere Verluste zur Folge hat als die Destillation mit schlechter Kühlung[1]).

Die Ausbeute ist, wie nach dem oben Gesagten erklärlich ist, je nach der Art der Blasen und der Destillationsführung stark verschieden; unter günstigen Bedingungen geben die Samen 0,6 bis 1 %, die Blätter bis 0,35 % Öl.

Die Produktion an amerikanischem Wurmsamenöl in Maryland betrug 1923 37000 lbs., 1924 61000 bis 63000 lbs., 1925 45000 lbs., 1926 75000 lbs. und 1927 75000 bis 80000 lbs.[2]).

Eigenschaften. Der Geruch des farblosen oder gelblichen Öls ist stark durchdringend, widerlich, campherartig, der Geschmack bitterlich und brennend. Das spez. Gewicht guter Handelsöle liegt bei 15° zwischen 0,963 und 0,990 und darüber; α_D — 4 bis — 9°; $n_{D20°}$ 1,474 bis 1,484, meist 1,476 bis 1,479; S. Z. bis 1,5; E. Z. 3 bis 15; löslich in 3 bis 10 Vol. 70 %igen Alkohols (manchmal mit geringer Trübung) und in 1 Vol. 80 %igen Alkohols.

Minderwertige Öle haben $d_{15°}$ 0,93[3]) bis 0,965 und lösen sich nicht klar in 70 %igem Alkohol. Manchmal ist aber auch eine Verfälschung mit Terpentinöl die Ursache der schlechten Löslichkeit und des niedrigen spezifischen Gewichts. Der Nachweis kann durch fraktionierte Destillation geführt werden; das Terpentinöl findet sich in den ersten, unter 170° siedenden Anteilen. Bei reinen Ölen geht unterhalb 170° nichts über. Wird das Öl mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, so erhält man von dem Produkt eine ziemlich hohe Esterzahl (etwa 280), die aber als analytische Konstante nicht in Betracht kommen kann, da während der Acetylierung tiefgreifende Veränderungen des Öls stattfinden[3]).

A. Hogstad[4]) hat das in verschiedenen Vegetationsperioden geerntete Kraut destilliert und ist dabei zu Ergebnissen gekommen, die schon früher von Schimmel & Co.[5]) ausgeführte Versuche bestätigen.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 82.

[2]) Ebenda **1925**, 90; **1926**, 128; **1927**, 109; **1928**, 104.

[3]) E. Kremers, Pharm. Review **25** (1907), 155.

[4]) Americ. Journ. Pharm. **96** (1924), 809.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 17; **1923**, 84.

Aus blühendem Kraut gewonnenes Öl hatte die Konstanten: d_{25° 0,8487 bis 0,8663, α_{D25° —11,62 bis —12,31°, n_{D20° 1,4755 bis 1,4770, unlöslich in 8 Vol. 70 %igen Alkohols, Ascaridolgehalt 6 bis 10 %. Die Eigenschaften des aus Kraut mit teilweise reifen Samen erhaltenen Öls waren: d_{25° 0,8503 bis 0,8869, α_{D25° —11,79 bis —13,18°, n_{D20° 1,4740 bis 1,4750, unlöslich in 8 Vol. 70 %igen Alkohols, Ascaridolgehalt 6 bis 20 %. Öl aus Kraut mit reifen Samen hatte folgende Konstanten: d_{25° 0,9605 bis 0,9687, α_{D25° —7,07 bis —8,88°, n_{D20° 1,4732 bis 1,4740, löslich in 8 Vol. 70 %igen Alkohols, Ascaridolgehalt 50 bis 56 %. Dem niedrigen Ascaridolgehalt in dem Öl aus blühendem Kraut entsprach ein hoher Gehalt an p-Cymol, während nur wenig p-Cymol neben viel Ascaridol in dem Öl aus reifem, samentragendem Kraut enthalten ist.

Über ein auf Mauritius gewonnenes Öl berichtet das Imperial Institute in London[1]).

Wurmsamenöl muß beim Aufbewahren gut vor Luft, Licht und Wärme geschützt werden, da sonst der Ascaridolgehalt und somit die Wirksamkeit zurückzugehen scheinen.

Zusammensetzung. Eine im Jahre 1854 ausgeführte Arbeit[2]) hat zur Kenntnis der Zusammensetzung des Öls wenig beigetragen. Erst durch eine von Schimmel & Co. im Jahre 1908 angestellte Untersuchung[3]) wurden verschiedene bekannte Körper isoliert und die Zusammensetzung des Hauptbestandteils des Öls, des Ascaridols, $C_{10}H_{16}O_2$, ermittelt.

Die niedrigsten, von 172° an siedenden Anteile des Öls bestehen aus p-Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure; p-Propenylbenzoesäure, Smp. 159 bis 160°), dem kleine Mengen eines Terpens, wahrscheinlich Sylvestren (Sylvestrenreaktion, vielleicht Caren?) beigemischt sind. In der der Hauptfraktion vorangehenden Zwischenfraktion wurden Spuren von d-Campher[4]) (Semicarbazon, Smp. 236°; Oxim, Smp. 118°) nachgewiesen.

Der wichtigste Bestandteil des Öls, das Ascaridol[5]), $C_{10}H_{16}O_2$, hat einen widerlichen, betäubenden Geruch und unangenehmen Geschmack. d_{15° 1,0079; α_D — 4° 14′; n_{D20° 1,4731. Sdp. 83° (4 bis 5 mm); unter gewöhnlichem Druck ist der Körper nicht

---

[1]) Bull. Imp. Inst. **25** (1927), 120.

[2]) Garrigues, Americ. Journ. Pharm. **26** (1854), 405.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 112.

[4]) Das Vorkommen von Campher im Chenopodiumöl wird von E. H. Wirth (Journ. Americ. pharm. Assoc. **9** [1920], 127) bestätigt (Smp. des Semicarbazons 237°), von Henry und Paget (s. später) aber bestritten.

[5]) So genannt wegen seiner Wirksamkeit gegen Ascariden.

destillierbar, er zersetzt sich, schon ehe er seinen Siedepunkt erreicht, mit explosionsartiger Heftigkeit[1]), die häufig von einer Feuererscheinung begleitet ist.

Über die Eigenschaften des Ascaridols und über seine Konstitution s. Bd. I, S. 666.

Nach Nelson[2]) enthält das Öl l-Limonen, und durch Henry und Paget[3]) wurden noch folgende Verbindungen aufgefunden: Buttersäure, Spuren von Methylsalicylat, α-Terpinen, Isolimonen, Ascaridolglykol, l-Limonen und Dimethyläthylenoxyd (?).

Aus der Bildung eines Tetrabromids vom Smp. 104 bis 105° schloß Nelson auf die Anwesenheit von l-Limonen. Eine kleine Menge eines bei 155° schmelzenden Nitrosits deutete auf die Gegenwart von α-Terpinen hin.

Als Ausgangsmaterial für ihre Untersuchungen dienten Henry und Paget sechs Handelsöle mit den Konstanten: $d_{15°}$ 0,9582 bis 0,9723 und $[\alpha]_{D15°}$ — 4,5 bis — 6,8°. In der ersten, vor allem aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Fraktion wiesen die Autoren nach: Buttersäure (Silbersalz), Methylsalicylat (unter 0,5 %; Smp. der Salicylsäure 156°; Benzoylderivat des Esters, Smp. 83°), α-Terpinen (Nitrosit, Smp. 155°), ein neues linksdrehendes Terpen (mit annähernd folgenden Konstanten: Sdp. 177 bis 178° [760 mm], $d_{15°}$ 0,847, $[\alpha]_{D15°}$ — 57°, $n_{D20°}$ 1,484, Tetrabromid, Smp. 117°, inaktiv) und p-Cymol. Die zweite Fraktion enthielt ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen und Ascaridol, die dritte Fraktion fast reines Ascaridol (Sdp. 108 bis 110° [15 mm]; $d_{15°}$ 1,0120; $[\alpha]_{D15°}$ — 0,5°). Der Destillationsrückstand bestand hauptsächlich aus Ascaridolglykol.

Henry und Paget wiederholten die Versuche Nelsons[4]), der beim Bromieren der Kohlenwasserstoff-Fraktion angeblich l-Limonentetrabromid erhalten hatte, und zeigten, daß dieses Tetrabromid nicht aktiv war und bei der Behandlung mit Silberacetat ein Acetoxybromid lieferte, das mittels Chromsäure zu p-Tolylmethylketon oxydiert wurde. Auf Grund dieser und der weiter unten angeführten Reaktionen nehmen sie an, daß nicht ein Limonen-, sondern ein $\Delta^{2,8(9)}$-p-Menthadien-tetrabromid — ein mit Tschugaeffs Isolimonen[5]) und vielleicht mit Aschans Dipren[6]) identischer Kohlenwasserstoff — vorlag. Bei der Behandlung der Kohlenwasserstoff-Fraktion mit Chromsäure wurde neben Dimethylacetonylaceton (aus α-Terpinen entstanden)

[1]) Schon von E. Kremers *(loc. cit.)* beobachtet.
[2]) Journ. Americ. chem. Soc. **42** (1920), 1204.
[3]) Ebenda **33** (1911), 1405. — Journ. chem. Soc. **127** (1925), 1649.
[4]) *Loc. cit.*
[5]) Chem. Zentralbl. **1905**, I. 93.
[6]) Liebigs Annalen **439** (1924), 221.

ein Oxyketon $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten, dessen Semicarbazon beim Kochen mit Wasser leicht 1 Molekül Wasser verlor. Die Oxydation der Terpenfraktion mit Kaliumpermanganat lieferte neben den p- und anti-α, δ-Dioxy-α-methyl-δ-isopropyladipinsäuren und Dimethylacetonylaceton, p-Tolylmethylketon und Cuminsäure eine kleine Menge einer Verbindung $C_9H_{14}O$, vielleicht Δ^2-Tetrahydro-p-tolylmethylketon (Semicarbazon, Smp. 204°). Die beiden Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$ und $C_9H_{14}O$ können nicht durch Oxydation von p-Cymol, α-Terpinen oder l-Limonen entstanden sein. — Nach Entfernung der leicht mit Chromsäure oxydierbaren Verbindungen (α-Terpinen und $\Delta^{2,8(9)}$-p-Menthadien) wiesen sie neben p-Cymol auch l-Limonen in der Terpenfraktion nach (Tetrabromid, Smp. 104°; Oxydation zu Oxyterpenyl- und Lävulinsäure). Aus dem Vorlauf der in größerer Menge verarbeiteten Terpenfraktion konnten wenige ccm einer Verbindung C_4H_8O, Sdp. 56 bis 57°, wahrscheinlich sym.-Dimethyläthylenoxyd, isoliert werden.

Eine Beobachtung, die bei der Oxydation des durch fraktionierte Destillation erhaltenen Ascaridols gemacht wurde, läßt auf die Anwesenheit von Safrol im amerikanischen Wurmsamenöl schließen. Die bei der Permanganatbehandlung (siehe oben) erhaltenen Säuren hinterließen nämlich bei der Vakuumdestillation einen Rückstand, aus dem Homopiperonylsäure (Smp. 127 bis 128°) und Piperonylsäure (Smp. 226 bis 228°) isoliert werden konnten. Henry und Paget[1]) konnten aber in ihrem Öl Safrol ebensowenig wie Campher und Sylvestren nachweisen.

Prüfung. Zur quantitativen Bestimmung des wertvollsten Bestandteils, des Ascaridols, werden nach E. K. Nelson[2]) 10 ccm Chenopodiumöl mit 60%iger Essigsäure kräftig im Cassiakölbchen geschüttelt. Hierauf wird Essigsäure gleicher Stärke bis zur Marke hinzugegeben und aus der Menge des ungelöst bleibenden Öls der Ascaridolgehalt berechnet. Nelson fand auf diese Weise in fünf Proben 48 bis 73% Ascaridol. Die U. S. Pharmacopoeia, 10. Ausgabe vom 1. I. 1926, fordert einen so ermittelten Gehalt an Ascaridol von mindestens 65%.

T. Kariyone und Y. Kimura[3]) sind der Ansicht, daß mit 60%iger Essigsäure zu niedrige Resultate erhalten werden und schlagen statt dessen 70%ige Säure vor. Nach Schimmel & Co.[4]) erhält man mit 60%iger Essigsäure aber eher zu hohe als zu

[1]) *Loc. cit.*

[2]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **10** (1921), 836.

[3]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1924**, Nr. 504; Pharm. Ztg. **69** (1924), 586.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. **1925**, 92.

niedrige Werte. Die Verwendung von 70%iger Säure würde darum den Fehler noch vergrößern.

Ein anderes Verfahren zur Bestimmung des Ascaridols im Chenopodiumöl rührt von H. Paget[1]) her. Es beruht auf der empirisch gefundenen Tatsache, daß 1,0 g Ascaridol in alkoholischer Lösung von 1,2770 g Titantrichlorid reduziert wird, bzw. daß 1,0 g Ascaridol 1,277 g Titantrichlorid in Tetrachlorid überführt. Dabei ist zu bemerken, daß man bis jetzt die Zusammensetzung des bei dieser Reduktion aus Ascaridol entstehenden Reduktionsproduktes noch nicht ermittelt hat. Sicher ist nur, daß die Reduktion nicht zum 1,4-Terpin[2]) führt, und daß sich in dem Reaktionsprodukt weder Ascaridolglykol noch sein Anhydrid befinden.

Zur Ausführung der Analyse erwärmt man 1,0 g mit 99 ccm 96%igem Alkohol verdünntes Chenopodiumöl mit Titantrichlorid im Überschuß in einer Kohlendioxydatmosphäre 1 bis 2 Minuten lang zum Sieden. Hierauf titriert man die noch violette Lösung mit Ferriammonalaunlösung und Rhodankalium als Indikator bis zur schwachen Rotfärbung zurück. — Das Verfahren würde sich zur Bestimmung des Ascaridols in kleinen Mengen Chenopodiumöl eignen und soll, wenn auch nicht absolut genaue, so doch zuverlässige Werte geben. — Mit alkoholischen Lösungen des Ascaridolglykols, des Ascaridolglykolanhydrids und der Kohlenwasserstoff-Fraktion des Chenopodiumöls reagierte Titantrichlorid unter den gleichen Bedingungen nicht.

Das Deutsche Arzneibuch, 6. Ausgabe, 1926, schreibt bei *Oleum Chenopodii anthelmintici* folgende Prüfung vor: „Erhitzt man in einem Probierrohr 1 ccm Wurmsamenöl (keine größere Menge verwenden!) über freier Flamme etwa 1 Minute lang zum Sieden, so färbt sich bei einem Ascaridolgehalt des Öls von annähernd 60% die Flüssigkeit unter stürmischem Aufsieden tiefdunkelgelb"[3]).

H. Thoms[4]) hat Versuche angestellt, um ein Verfahren der Ascaridolbestimmung im Chenopodiumöl auszuarbeiten. Er kommt zu dem Ergebnis, daß man sich vorläufig mit der Arzneibuchmethode wird begnügen müssen, die zwar nicht ideal ist, aber immerhin den ungefähren Ascaridolgehalt zu ermitteln gestattet. Wünschenswert wäre allerdings mit Rücksicht auf die große Giftigkeit des Stoffes ein exakteres Verfahren der Ascaridolbestimmung.

[1]) Analyst **1926**, 170.

[2]) Vgl. O. Wallach, Liebigs Annalen **392** (1912), 60.

[3]) Manchmal sind aber auch bei guten Ölen weniger intensive Färbungen zu beobachten. Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 120.

[4]) Pharm. Ztg. **72** (1927), 1123.

Die von der amerikanischen Pharmakopöe aufgenommene Methode, die auf der Löslichkeit des Ascaridols in 60 %iger Essigsäure beruht, ist auch nach den Beobachtungen von Thoms nicht zuverlässig.

Um das Ascaridol annähernd quantitativ zu bestimmen, haben Schimmel & Co.[1]) mehrere Öle von stark abweichenden physikalischen Konstanten fraktioniert und sind dabei zu folgenden Resultaten gekommen: Normales amerikanisches Öl ($d_{15°}$ 0,9708) enthielt 62 bis 65 % Ascaridol und etwa 22 % Cymol. Leichtes Öl ($d_{15°}$ 0,9426) enthielt nur 45 bis 50 % Ascaridol, dagegen etwa 38 % Kohlenwasserstoffe. Der hohe Gehalt an letzteren erklärt die Schwerlöslichkeit. Ein Öl eigner Destillation enthielt 65 bis 70 % Ascaridol und nur etwa 20 % Kohlenwasserstoffe (Cymol). Trotz des hohen Gehaltes an leichtlöslichem Hauptbestandteil war dieses Öl schwer löslich, was sich durch einen relativ hohen, etwa 12,5 % betragenden harzigen Destillationsrückstand erklärt, der bei den vorher genannten Ölen nur etwa 4 % und 6 % ausmachte.

Verfälschungen. Verfälschte Öle sind oft angetroffen worden, besonders während des Weltkrieges, als der Bezug des amerikanischen Öls aufhörte. Damals tauchten auch sogenannte „synthetische Öle" auf, von denen aber keins auch nur Spuren von Ascaridol, dem allein wirksamen Bestandteil, enthielt. Am häufigsten wurde in solchen Ölen Cineol oder Eucalyptusöl gefunden, außerdem Anethol, Menthol, Amylacetat, Citronellöl, Benzoesäure- und Salicylsäureester[2]).

Physiologische Wirkung und medizinische Anwendung. Das amerikanische Wurmsamenöl — *Oleum Chenopodii* — wirkt in einer Kochsalz- oder Ringerlösung lähmend auf die Muskulatur von Regenwürmern, Ascariden und andern Würmern ein. Hierauf beruht die erfolgreiche Verwendung des Öls bei Erkrankungen durch Ascariden *(Ascaris lumbricoides)* oder Spulwürmern, bei Hakenwürmern *(Anchylostoma duoduenale)*, bei *Necator americanus* (der ebenso wie der Hakenwurm als Erreger der gefürchteten Grubenwurmkrankheit auftritt), bei Maden- oder

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 118.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 106; Oktober **1915**, 45; **1916**, 62; **1917**, 84; **1920**, 62; **1921**, 53; **1924**, 94. — E. Merck, Pharm. Ztg. **66** (1921), 214.

Springwürmern *(Oxyuris vermicularis)* und bei der Dysenterieamöbe *Entamoeba histolytica.*

Da das Öl in größeren Mengen genommen stark giftig wirkt, sind bei unvorsichtigem Gebrauch eine Anzahl tödlicher Vergiftungen vorgekommen, weshalb auf genaue Dosierung des Mittels zu achten ist. Bei Erwachsenen beträgt, wie W. Schüffner und H. Vervoort[1]) angeben, die mittlere Dosis 0,4 g Öl dreimal täglich. Kinder sollen nach H. Brüning[2]) eine Stunde nach einem kleinen Frühstück soviel Tropfen Chenopodiumöl erhalten, wie sie Jahre alt sind, nicht aber über zehn Tropfen. Nach zwei Stunden ist Ricinusöl, Brust- oder Kinderpulver als Abführmittel zu geben. Die im Deutschen Arzneibuch, 6. Aufl., 1926, festgesetzte Maximaldosis ist 0,5 g als Einzel- und 1,0 g als Tagesgabe.

Die medizinische und pharmakologische Literatur ist fortlaufend in den Berichten von Schimmel & Co. berücksichtigt. Diese Referate sind auch von dieser Firma zu einer kleinen Broschüre: „Literaturauszüge über amerikanisches Wurmsamenöl" zusammengestellt worden.

327. Öl von Chenopodium ambrosioides L.

Die Samen des dem *Chenopodium ambrosioides* L. var. *anthelminticum* Gray nahe verwandten *C. ambrosioides* L. (*C. anthelminticum* L.) werden in Brasilien vom Volke als wurmtötendes Mittel verwendet. Sie enthalten nach Th. Peckolt[3]) ein ätherisches Öl von stark aromatischem Geruch, bitterlich brennendem Geschmack und dem spez. Gewicht 0,943.

[1]) Mededeelingen van den burgerlijken geneeskundigen Dienst in Nederlandsch-Indië **1921**, I. 29.

[2]) H. Brüning, Zur Behandlung der Ascaridiasis. Medizinische Klinik **1906**, Nr. 29; Zeitschr. f. experiment. Pathologie u. Therapie **3** (1906), 564; Zentralbl. f. d. ges. Therapie **24** (1906), 659; Deutsche Medizinische Wochenschrift **1907**, Nr. 11; Münch. med. Wochenschr. **57** (1910), 1643; Arch. f. Schiffs- u. Tropenhygiene **14** (1910), 733; Zeitschr. f. experiment. Pathologie u. Therapie **11** (1912), 154; Zeitschr. f. ärztl. Fortbildung **13** (1916), 373; Apotheker-Ztg. **36** (1921), 375; Monatsschr. f. Kinderheilkunde Bd. **24**, H. 3 und Bd. **27**, H. 2; Medizinische Klinik **1925**, Nr. 4, S. 1; Gesundheitsfürsorge für das Kindesalter **1926**, H. 4.

[3]) Pharm. Rundsch. (New York) **13** (1895), 89.

Die Blätter dieser Pflanze, die früher als *Hb. Chenopodii ambrosioidis seu Botryos americanae* offizinell waren, gaben bei der Destillation 0,25 % eines widerlich campherartig, narkotisch und nach Trimethylamin riechenden Öls vom spez. Gewicht 0,901 [1]).

Aus den Samen von *Chenopodium ambrosioides* L., die aus Niederländisch-Indien stammten, gewannen Roure-Bertrand Fils [2]) durch direkte Wasserdampfdestillation 0,7 % eines hellgelben Öls mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,9763, $\alpha_D \pm 0$, S. Z. 0,93, E. Z. 6,54, V. Z. 7,47, löslich in 2 und mehr Vol. 70 %igen Alkohols.

Aus zwei aus Indien stammenden Drogen, *Chenopodium ambrosioides* und *C. anthelminticum*, destillierten Henry und Paget [3]) 0,17 % und 0,24 % ätherisches Öl mit den Konstanten: d_{15° 0,9399, $[\alpha]_{D15^\circ} + 0,07$ und d_{15° 0,9080, $[\alpha]_{D15^\circ} - 9,6^\circ$.

Das in Frankreich versuchsweise angebaute Kraut von *Chenopodium ambrosioides* L. lieferte nach Gattefossé [4]) 0,11 % eines roten, nach Geraniol, aber nicht nach Ascaridol riechenden Öls mit folgenden Eigenschaften: d_{20° 0,964, $\alpha - 53^\circ$, n_{D20° 1,4923, E. Z. 38,63, E. Z. nach Actlg. 229,03, löslich in 0,8 Vol. 80 %igen Alkohols. 20 Volumprozente des Öls, das nur wenig Ascaridol zu enthalten schien, ließen sich durch Ausschütteln mit wäßriger 3 %iger Natronlauge entfernen.

Ein in Marrakesch (Marokko) kultiviertes *Chenopodium ambrosioides* L. (dort *„M'Khrinza"* genannt) gab 0,22 % eines stark nach Ascaridol riechenden Öls mit der Esterzahl 19,07 [4]).

Die großen Unterschiede in den Eigenschaften der aufgeführten Öle lassen es zweifelhaft erscheinen, ob in allen Fällen die Ausgangsmaterialien von botanisch einwandfrei bestimmten Pflanzen herrührten.

328. Öl von Chenopodium rigidum.

Chenopodium rigidum Lingelsheim, eine in den Provinzen Tucumán, Salta und Jujuy (Argentinien) unter dem Namen *„Arcayuyo"* bekannte krautartige Pflanze, die dort als Digestivum,

---

1) Bericht von Schimmel & Co. April **1891**, 49.

2) Bull. Roure-Bertrand Fils Oktober **1920**, 29.

3) Journ. chem. Soc. **119** (1921), 1714.

4) Parfum. moderne **15** (1922), 163.

Stimulans und gegen Diarrhöe Verwendung findet, enthält nach F. Zelada[1]) vor allem in den Drüsenhaaren der Kelchblätter ätherisches Öl. Durch Wasserdampfdestillation gewann er aus dem lufttrockenen Kraut in einer Ausbeute von 0,35 % ein gelbes, stark aromatisch riechendes ätherisches Öl mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,8852, α_D + 1,9°, n_{D20° 1,4770, löslich in 90 %igem Alkohol, V. Z. 19,3, Estergehalt (als Linalylacetat berechnet) 6,8 %, Gesamtalkohole 22,4 %.

329. Öl von Chenopodium suffruticosum.

Das in Frankreich versuchsweise angebaute Kraut von *Chenopodium suffruticosum* Willd. lieferte bei der Destillation 0,04 bis 0,075 % eines stark nach Ascaridol riechenden Öls mit den Eigenschaften: d_{20° 0,996, α — 15°, n_{D20° 1,5260, E. Z. 24,27, löslich in 0,85 Vol. 80 %igen Alkohols[2]).

330. Öl von Chenopodium hircinum.

Aus der frischen Pflanze, *Chenopodium hircinum* Schrad., einer in Brasilien ziemlich häufig vorkommenden, „*Caperizoba branca*" genannten Chenopodiacee, erhielt Th. Peckolt[3]) durch Destillation 0,29 % eines stark aromatischen, unangenehm riechenden, scharf brennend und bitter schmeckenden ätherischen Öls (d_{15° 0,911).

331. Öl von Roubieva multifida.

Aus *Roubieva multifida* Moqu. (*Chenopodium multifidum* L.), einer in Kalifornien wildwachsenden Chenopodiacee, wurde von der W. J. Bush Citrus Products Company (National City, Kalifornien) ein ätherisches Öl destilliert und von E. K. Nelson[4]) untersucht. Das Produkt war hellgelb, roch nach Anis und Terpenen und hatte die Konstanten: $d_{25^\circ}^{25^\circ}$ 0,8542, $[\alpha]_D$ + 35,75°. Bei 37 bis 40° (3 mm) destillierten zunächst 60 % des Öls über. Durch wiederholtes Fraktionieren fand Nelson, daß 85 %

[1]) Buenos Aires, Imprenta y Casa Editora „Coni" 1925. Nach Rivist. ital. delle ess. e dei profumi 8 (1926), 61.

[2]) Gattefossé, Parfum. moderne **15** (1922), 163.

[3]) Pharm. Rundsch. (New York) **11** (1895), 89.

[4]) Journ. Americ. chem. Soc. **42** (1920), 1286.

des Gesamtöls aus einer Terpenfraktion bestanden, die nach Rektifikation über Natrium folgende Eigenschaften hatte: Sdp. 169 bis 171° (gew. Druck), $d_{20°}^{20°}$ 0,8507, $[\alpha]_D + 46,4°$. Die Fraktion polymerisierte sich leicht beim Kochen, roch wie Phellandren und bildete ein Nitrosit vom Schmelzpunkt 103 bis 104°. Demnach war β-Phellandren vorhanden. Aus dem höher siedenden Bestandteil des Öls wurde Anethol isoliert. Bei der Destillation hinterblieb ein harzartiger Rückstand, wahrscheinlich polymerisiertes Phellandren.

Aus der ganzen, samentragenden Pflanze von *Chenopodium multifidum* L., die in der Nähe von Palermo gesammelt worden war, gewannen G. Pellini und V. Morani[1]) durch Wasserdampfdestillation 0,021 % eines braunen, widerwärtig riechenden ätherischen Öls mit der Dichte $d_{15°}$ 0,8574.

Die getrockneten Samen derselben Stammpflanze lieferten bei der Destillation mit Wasserdampf 0,247 % eines gelben Öls mit den Konstanten: $d_{15°}$ 0,8560, $\alpha_{D23,5°} - 0,22°$, $n_{D23°}$ 1,4765, löslich in 26 Vol. 70 %igen Alkohols. Bei längerem Stehen gelatinierte das Öl (polymerisiertes Anethol?) und wurde beim Erwärmen nicht wieder flüssig, auch war es dann nicht mehr löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

332. Öl von Camphorosma monspeliaca.

Aus dem Kraute von *Camphorosma monspeliaca* L., das früher als *Herba Camphoratae* offizinell war, kann man nach Cassan[2]) durch Wasserdampfdestillation ein ätherisches Öl in einer Ausbeute von etwa 0,2 % gewinnen. Es ist grüngelb, riecht nach bittern Mandeln und erstarrt bei + 4°. $d_{17°}$ 0,970; $n_{D15°}$ 1,3724.

Familie: CARYOPHYLLACEAE.

333. Gartennelkenöl.

Herkunft. *Dianthus caryophyllus* L. wird in Südfrankreich, besonders in der Gegend von Antibes, in vielen gärtnerischen Varietäten zur Schnittblumengewinnung angebaut. Wenn bei

---

[1]) Annali di chimica applicata 7 (1923), 97.

[2]) Thèse, Montpellier 1901.

Beginn der heißen Tage der Versand der Blüten nicht mehr möglich ist, werden diese zur Riechstoffherstellung benutzt[1]).

Gewinnung, Eigenschaften und Zusammensetzung. Durch Wasserdampfdestillation der Blüten von Gartennelken erhielt L. S. Glichitch[2]) 0,003 % eines grünen und bei gewöhnlicher Temperatur festen ätherischen Öls. Es hatte einen intensiven, gewissen aliphatischen Aldehyden ähnelnden, aber selbst in verdünntem Zustande wenig an Gartennelken erinnernden Geruch und einen öligen, nicht brennenden Geschmack. Die Konstanten waren: Smp. 35 bis 37°, Erstp. 37 bis 35°, $d_{40°}^{40°}$ 0,869, $[\alpha]_{D 29,5°}$ — 8° 28′ (3,148 %ige Benzollösung), S. Z. 4,9, E. Z. 61,31. Die Ätherauszüge der neutralisierten Verseifungslaugen hinterließen eine feste, gelbe, wachsartige, nach Styrax und Zimtalkohol riechende Masse, die noch nicht weiter untersucht wurde. Die Gegenwart von Essigsäure im Öl hielt Glichitch für wahrscheinlich auf Grund des gewonnenen Silbersalzes. Ferner wurden mittels Alkohol 31 % eines weißen, kristallinischen Stearoptens ($C_{27}H_{56}$ = Heptacosan, Smp. 53 bis 54°[3]), unlöslich in kaltem 90 %igen Alkohol) aus dem Öl isoliert. Außerdem waren in dem Öl anscheinend Aldehyde oder Ketone, vielleicht auch Cinnamyl- und Citronellylacetat (Geruch) zugegen.

Ein Gartennelkenextraktöl enthielt Heptacosan und noch ein zwischen 63 und 67° schmelzendes Gemisch von Paraffinen.

Aus den Blüten (mit Kelchblättern, ohne Stiel) der Land- oder Gartennelke, *Dianthus caryophyllus* L., die bei Gröba in Sachsen aus Samen gezogen worden waren, gewannen W. Treff, F. Ritter und H. Wittrisch[4]) durch Extrahieren mit leichtem Petroläther und Weiterbehandlung des erhaltenen Auszugs 0,282 % „konkretes" Extrakt, 0,0926 % „Pur-Extrakt" und 0,00498 % ätherisches Öl. Das hellgelbe, angenehm würzig nach blühenden Nelken riechende Öl hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 1,010, α_D — 0° 36′, S. Z. 28, E. Z. 132, Acetylzahl 249. Nach den Verfassern dürfte die Annahme von E. Verschaffelt[5]),

---

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1901**, 35.

[2]) Bull. Soc. chim. IV. **35** (1924), 205.

[3]) Als Schmelzpunkt wird sonst 59,5° angegeben.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **113** (1926), 357.

[5]) Vgl. Chem. Weekblad **25** (1908), 1.

daß der Riechstoff der Gartennelkenblüten einen großen Prozentsatz Eugenol enthält, nur mit sehr großer Einschränkung richtig sein.

334. Herniariaöl.

Aus dem trocknen, blühenden Kraut von *Herniaria glabra* L., das früher als *Herba Herniariae* offizinell war, erhielt H. Haensel[1]) bei der Destillation ein festes, bei 36° schmelzendes Öl in einer Ausbeute von 0,585 %.

Familie: RANUNCULACEAE.

335. Öl von Paeonia moutan.

Herkunft und Gewinnung. Die Wurzelrinde von *Paeonia moutan* Sims, einer in Japan und China vielfach angewandten Droge, enthält auf der Innenseite sowie auf dem Bruch prismatische, weiße, aus Paeonol bestehende Kriställchen, die man durch Destillation mit Wasserdampf oder bequemer durch Extrahieren mit Äther gewinnen kann. Das Rohöl reinigt man, indem man die ätherische Lösung mit Sodalösung, von der nur die Verunreinigungen aufgenommen werden, ausschüttelt, dann das Paeonol an Natronlauge bindet und daraus durch Schwefelsäure wieder in Freiheit setzt.

Nach W. Will[2]) beträgt die Ausbeute 3 bis 4 %, während Schimmel & Co. aus der Wurzel durch Wasserdampfdestillation nur etwa 0,4 % Öl erhielten.

Eigenschaften. Das durch Destillation gewonnene Öl besteht bei gewöhnlicher Temperatur aus einer gelblichen, festen, von einer braunen Flüssigkeit durchtränkten Masse, die gegen 40° schmilzt. $d_{15°}$ (überschmolzen) 1,1502; α_D inaktiv; $n_{D20°}$ (überschmolzen) 1,56460; S. Z. 12,6; E. Z. 24,5; E. Z. nach Actlg. 220,7; nicht völlig löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr.

Zusammensetzung. Das Paeonol ist zuerst von Martin und Jagi[3]) isoliert worden. Diese Chemiker sahen den Körper auf Grund einer Elementaranalyse und der Untersuchung seiner

[1]) Apotheker-Ztg. **16** (1901), 281.
[2]) Berl. Berichte **19** (1886), 1776.
[3]) Arch. der Pharm. **213** (1878), 335.

Calciumverbindung für eine der Caprinsäure nahestehende Fettsäure an. Nach W. N. Nagai[1]) ist das Paeonol ein aromatisch riechender, in farblosen, glänzenden, bei 50° schmelzenden Nadeln kristallisierender Körper von der Zusammensetzung $C_9H_{10}O_3$[2]). Es ist wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich. Eisenchlorid färbt die wäßrige oder alkoholische Lösung rotviolett. Wäßrige kaustische Alkalien lösen das Paeonol und bilden damit gut kristallisierende Salze.

Paeonol ist, wie Nagai ermittelte, p-Methoxy-o-oxyphenylmethylketon: $C_6H_3\begin{matrix}OCH_3 & [1] \\ OH & [3] \\ COCH_3 & [4]\end{matrix}$. Beim Schmelzen des Paeonols mit Kali oder durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure ensteht Resacetophenon $C_6H_3 \cdot OH^{[1]} \cdot OH^{[3]} \cdot COCH_3^{[4]}$, Smp. 142°. Acetylpaeonol, Smp. 46,5°, wird durch Permanganat zu p-Methoxysalicylsäure $C_6H_3OCH_3^{[1]} \cdot OH^{[3]} \cdot COOH^{[4]}$ oxydiert. Das Oxim des Paeonols bildete feine Nadeln, das Phenylhydrazon schwach gelbe, bei 170° schmelzende Nadeln[2]). Die o-, m- und p-Nitrophenylhydrazone des Paeonols und Brompaeonols sind von A. Torey und R. Adams[3]) gewonnen worden.

Tahara[4]) stellte das Paeonol durch Methylierung von Resacetophenon synthetisch dar. Eine andere Synthese aus Resorcinmonomethyläther, Acetonitril und Chlorzink hat K. Hoesch[5]) ausgeführt.

Daß das Paeonol in der Wurzel nicht frei, sondern glucosidartig gebunden vorkommt, hat G. Péron[6]) gezeigt. Später haben Y. Asahina und G. Shirabe[7]) auf synthetischem Wege ein Glucosid des Paeonols dargestellt. Sie erhielten aus dem Phenol mit Hilfe von β-Acetylbromglucose Paeonyl-β-glucosid in Form von prismatischen Nadeln vom Smp. 118°; $[\alpha]_D = -79°$. Es kristalli-

---

[1]) Berl. Berichte 24 (1891), 2847.

[2]) Tiemann, Berl. Berichte 24 (1891), 2854, fand den Schmelzpunkt des reinen Paeonols bei 48°. Weitere Derivate des Paeonols sind beschrieben: Ebenda 25 (1892), 1284 und 29 (1896), 1754.

[3]) Ebenda 43 (1909), 3227.

[4]) Ebenda 24 (1891), 2459..

[5]) Ebenda 48 (1915), 1122.

[6]) Journ. de Pharm. et Chim. VII. 3 (1911), 93, 238.

[7]) Ebenda VII. 13 (1916), 222.

siert mit zwei Molekülen Kristallwasser, die es bei 59° verliert, wobei die Kristalle undurchsichtig werden. Es wird leicht hydrolysiert durch Mineralsäuren und Emulsin und kann deshalb nicht identisch sein mit dem Glucosid aus der Wurzel, denn dieses wird durch Emulsin nicht gespalten. Die Tetraacetylverbindung des Glucosids schmilzt bei 146°; $[\alpha]_D - 44{,}1°$.

336. Schwarzkümmelöl.

Das Öl der Samen des Schwarzkümmels, *Nigella sativa* L. (Ausbeute 0,5 bis 1,4 %), ist von gelblicher bis brauner Farbe, fluoresciert (im Gegensatz zum Öl von *Nigella damascena*) nicht und hat einen unangenehmen Geruch. $d_{15°}$ 0,875 bis 0,886; $\alpha_D + 1° 26'$ bis $+ 2° 52'$; $n_{D20°}$ 1,48364 bis 1,48441; S. Z. bis 1,9; E. Z. 1 bis 31,6; E. Z. nach Actlg. 15 bis 73. Löslich in 2 bis 4,5 u. m. Vol. 90 %igen Alkohols. Es siedet zwischen 170 und 260°[1]).

337. Nigellaöl von Nigella damascena.

Herkunft, Gewinnung und Eigenschaften[2]). Die manchmal auch Schwarzkümmel genannten Samen von *Nigella damascena* L. geben bei der Destillation 0,37 bis 0,5 % eines gelben, prachtvoll blau fluorescierenden Öls, das den angenehmen Geruch und Geschmack der Walderdbeeren besitzt, manchmal aber auch an den Geruch des Moschuskörneröls erinnert. $d_{15°}$ 0,895 bis 0,915; $\alpha_D + 1° 4'$ bis $- 7{,}8°$; $n_{D20°}$ 1,49970 bis 1,5582; S. Z. 1,1; E. Z. 14,0; E. Z. nach Actlg. 17,7. In 90 %igem Alkohol ist das Öl nur unvollkommen, in absolutem Alkohol jedoch in jedem Verhältnis löslich.

Zusammensetzung. Der wichtigste Bestandteil des Nigellaöls[3]), durch den auch seine charakteristische Fluorescenz hervorgerufen wird, ist das Alkaloid Damascenin, $C_{10}H_{13}O_3N$, das zuerst von

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1895**, 74; Oktober **1913**, 97.

[2]) Ebenda April **1895**, 74; **1926**, 79. — H. Haensel, Apotheker-Ztg. **15** (1911), 28.

[3]) Die früheren Arbeiten widersprechen sich vielfach, was daher kommt, daß den Untersuchungen teilweise Samen von *Nigella damascena* L., teilweise solche von *Nigella sativa* L. zu Grunde gelegen haben. — H. G. Greenish, Pharmaceutical Journ. III. **12** (1882), 681. — Reinsch, Jahrbuch f. prakt. Pharm. II. **4** (1841), 385; Pharm. Zentralbl. **1842**, 314. — Flückiger, ebenda III. **2** (1854), 161.

A. Schneider[1]) dargestellt worden ist. Es kann in einer Ausbeute von 9 % erhalten werden durch Ausschütteln des Öls mit Weinsäure und Zerlegung des weinsauren Salzes mit Soda[2]) oder dadurch, daß man den zerkleinerten Samen mit verdünnter Salzsäure auslaugt, die saure Lösung mit Soda übersättigt und mit Petroläther extrahiert. Aus der Petrolätherlösung wird das Chlorhydrat der Base durch Ausschütteln mit Salzsäure in reinem Zustande erhalten. 18 kg Samen lieferten auf diese Weise 110 g salzsaures Salz[3]).

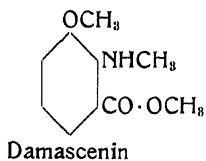
Das reine Damascenin siedet unter geringer Zersetzung bei 270° (750 mm)[4]) oder im Vakuum bei 157° (10 mm), erstarrt in der Kälte und schmilzt bei 26°. Es gibt nach A. Schneider mit Säuren kristallisierende Salze. Mit Platinchlorid, Goldchlorid und Quecksilberchlorid entstehen kristallinische Doppelverbindungen. Die Alkaloidreagenzien geben mit dem Damascenin charakteristische Fällungen; so erzeugt Jod-Kaliumjodid einen purpurbraunen, Kaliumwismutjodid einen braunen Niederschlag. Kaliumquecksilberjodid und Phosphormolybdänsäure geben weiße Niederschläge.

Die Frage nach der Konstitution des Damascenins ist in der Folgezeit von Schimmel & Co.[5]), H. Pommerehne[6]) und O. Keller[7]) behandelt worden. Es gelang aber erst A. J. Ewins[4]), die Formel des Körpers und seine Konstitution durch die Synthese zu beweisen und darzutun, daß Damascenin der Methylester der 2-Methylamino-3-methoxybenzoesäure ist.

OCH_3

$NHCH_3$

$CO \cdot OCH_3$

Damascenin

Der synthetische Aufbau des Körpers gelang auf folgende Weise: m-Oxybenzoesäure wurde mit Hilfe von Dimethylsulfat in m-Methoxybenzoesäure übergeführt, die beim Nitrieren ein Gemisch von Nitroprodukten lieferte, aus denen sich die 2-Nitro-

[1]) Pharm. Zentralh. **31** (1890), 173 und 191. Vgl. auch die Inaug.-Dissertation desselben Verfassers, Erlangen 1890.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1899**, 40.

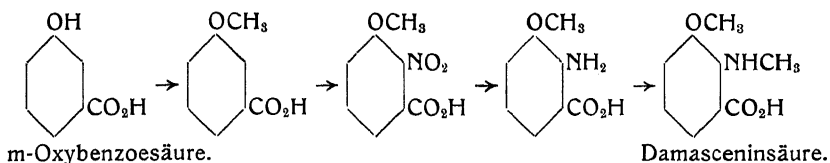
[3]) Arch. der Pharm. **237** (1899), 475.

[4]) Journ. chem. Soc. **101** (1912), 544.

[5]) *Loc. cit.*

[6]) Arch. der Pharm. **238** (1900), 546; **239** (1901), 34; **242** (1904), 295.

[7]) Ebenda **242** (1904), 299; **246** (1908), 1.

3-methoxybenzoesäure ohne Schwierigkeiten gewinnen ließ. Diese wurde zur 2-Amino-3-methoxybenzoesäure reduziert, welche beim Erhitzen mit Methyljodid im Einschmelzrohr das Hydrojodid der 2-Methylamino-3-methoxybenzoesäure gab. Es wurde durch Erwärmen mit frisch gefälltem Silberchlorid in das entsprechende Hydrochlorid (Smp. 210 bis 211°) übergeführt, das mit dem Hydrochlorid der Damasceninsäure identisch ist. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung des Hydrochlorids bildete sich das Hydrochlorid eines Methylesters, aus dem durch Salzsäureabspaltung Methyl-2-methylamino-3-methoxybenzoat, das Damascenin (Smp. 23 bis 24°), entstand. Mit dem Naturprodukt gemischt, gibt das synthetische Damascenin keine Schmelzpunktserniedrigung.

Eine weitere Synthese, durch die nicht nur die Konstitution bestätigt, sondern auch die Darstellung beliebiger Mengen des Alkaloids ermöglicht wird, haben A. Kaufmann und E. Rothlin[1]) beschrieben. Sie gehen vom synthetisch leicht zugänglichen 8-Methoxychinolin aus, das mit Dimethylsulfat ein Additionsprodukt liefert, aus dem mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung mit vorzüglicher Ausbeute Formyldamasceninsäure erhalten wird. Beim Kochen mit Methylalkohol und Salzsäure entsteht aus dieser Säure unter gleichzeitiger Abspaltung der Formylgruppe und Veresterung des Carboxyls das Damascenin.

Auch die Samen anderer *Nigella*-Arten sind von O. Keller[2]) auf Alkaloide untersucht worden. Er glaubte in den Samen von *Nigella aristata* neben Damascenin ein neues Alkaloid, Methyldamascenin, gefunden zu haben. Nach Ewins ist dies jedoch ein Irrtum und das Methyldamascenin Kellers $C_{10}H_{11}O_3N$ ist nichts anderes als das in *Nigella damascena* enthaltene Damascenin. Die Versuche Kellers, aus dem Samen von *Nigella sativa, N. arvensis, N. orientalis, N. hispanica, N. garidella, N. integrifolia* und *N. diversifolia* durch Extraktion mit verdünnter Salzsäure Alkaloide zu isolieren, fielen negativ aus.

[1]) Berl. Berichte **49** (1916), 576.
[2]) *Loc. cit.*

338. Öl von Ranunculus ficaria.

Das trockne Kraut (mit wenig Blüten) von *Ranunculus ficaria* L. gibt bei der Destillation[1]) 0,02 % eines dunkelbraunen Öls von tabakartigem Geruch. d_{24° 0,9101; Sdp. 150 bis 310°. Es enthält Palmitinsäure, Smp. 61°.

339. Öl von Ranunculus japonicus.

Y. Asahina[2]) destillierte das frische Kraut des in Japan überall massenhaft vorkommenden *Ranunculus japonicus*[3]) mit Wasserdampf. Aus 10 kg frischem Kraut erhielt er im Durchschnitt 12 g = 0,12 % gelbes Öl, das sehr heftig die Schleimhäute angreift und blasenziehend wirkt. Beim Stehen in der Kälte scheiden sich aus dem Öl allmählich Kristalle ab, die alle Eigenschaften des Anemonins, $C_{10}H_8O_4$ (Smp. 158°), zeigen. Beim weiteren Erhitzen erstarrt es gegen 180° zu einer weißen Masse unter Gasentwicklung und zersetzt sich allmählich über 300° unter Braunfärbung. Die Mutterlauge des Anemonins trübt sich nach und nach und erstarrt zu einem Gemisch von unlöslichen Flocken und prismatischen Kristallen. Die Kristalle bestehen aus einem klaren, durchsichtigen Anteil, dem Anemonin, und aus einem undurchsichtigen Anteil, der erst gegen 300° unter Verkohlung schmilzt. Durch Schütteln des in Eisessig suspendierten Anemonins mit Platinschwarz in einer Wasserstoffatmosphäre erhielt Asahina Tetrahydroanemonin vom Smp. 155°. Beim weiteren Erhitzen blieb die geschmolzene Substanz bis 290° unverändert und zersetzte sich erst gegen 300° unter Gasentwicklung und Verkohlung. Die Elementaranalyse stimmte auf $C_{10}H_{12}O_4$[4]).

[1]) H. Haensel, Apotheker-Ztg. **24** (1909), 774.

[2]) Berl. Berichte **47** (1914), 914.

[3]) Der Index Kewensis unterscheidet *Ranunculus japonicus* Langsd. = *R. Langsdorfii* Spreng. und *R. japonicus* Thunb. = *R. acris* L. Asahina gibt keinen Autornamen an.

[4]) Über die Konstitution des Anemonins siehe Y. Asahina, Journ. de Pharm. et Chim. VII. **12** (1915), 293, Y. Asahina und A. Fujita, Acta Phytochimica 1 (1922), 1 und Journ. pharm. Soc. Japan **1923**, Nr. 492; Chem. Zentralbl. **1923**, III. 23.

Familie: BERBERIDACEAE.

340. Öl von Caulophyllum thalictroides.

22,37 kg der Wurzeln und Rhizome von *Caulophyllum thalictroides* (L.) Mchx. (*Leontice thalictroides* L.) lieferten nach F. B. Power und A. H. Salway[1]) 1 g angenehm riechendes füchtiges Öl, das Furfurol enthielt (Farbreaktion).

341. Öl von Achlys triphylla.

Achlys triphylla, eine Pflanze, die in Nordamerika als „wilde Vanille" bekannt ist, besitzt besonders im ganz jungen Stadium einen höchst angenehmen Geruch. Nachdem C. E. Bradley[2]) vergeblich versucht hatte, den Geruchstoff durch Wasserdampfdestillation zu isolieren, erhielt er bei der Extraktion mit Äther Kristalle vom Smp. 65°, die nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser bei 67° schmolzen und aus Cumarin bestanden.

Familie: MENISPERMACEAE.

342. Colombowurzelöl.

Aus der offizinellen Colombowurzel von *Jatrorrhiza palmata* Miers hat H. Haensel[3]) ein ätherisches Öl gewonnen. Ausbeute 0,00568 %; Farbe dunkelbraun; $d_{15°}$ 0,9307; α_D, soweit die dunkle Farbe erkennen ließ, $\pm$ 0; S. Z. 24; V. Z. 54; leicht löslich in 96 %igem, schwerer und unter Abscheidung von braunen Flocken in 80 %igem Alkohol.

Familie: MAGNOLIACEAE.

343. Öl von Magnolia glauca.

Die Blätter des nordamerikanischen Baumes *Magnolia glauca* L. enthalten nach F. Rabak[4]) 0,05 % blaßgelbes ätherisches Öl: $d_{25°}$ 0,9240, $[\alpha]_D + 3,96°$, $n_{D25°}$ 1,4992, S. Z. 1,8, E. Z. 13, E. Z. nach Actlg. 28, trübe löslich in 3,5 Vol. 90 %igen Alkohols, unlöslich in 80 %igem Alkohol.

[1]) Journ. chem. Soc. **103** (1913), 192.
[2]) Journ. Americ. chem. Soc. **29** (1907), 606.
[3]) Apotheker-Ztg. **19** (1904), 46.
[4]) Midland Drugg. and pharm. Review **45** (1911), 486.

344. Kobuschiöl.

Herkunft und Eigenschaften[1][2][3]. Das aus den frischen Blättern und Zweigen des im Innern Japans vorkommenden Kobuschibaumes[4]), *Magnolia kobus* DC., in einer Ausbeute von etwa 0,45 % gewonnene Öl ist von hellgelber Farbe und hat folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9432 bis 0,9642, $\alpha_D - 1° 6'$ bis $- 1° 32'$, S. Z. 0,7 bis 1,5, E. Z. 4,3 bis 8,87; löslich in 1,2 bis 10 Vol. 80 %igen Alkohols, die stark verdünnte Lösung opalisiert; klar löslich in 0,5 bis 1 Vol. 90 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Das zwischen 190 und 230° siedende Öl enthält Cineol[3] (Resorcinverbindung), etwa 15 % Citral[1][2][3] und 16 % Anethol[2] (Anissäure, Smp. 184°; Anetholdibromid, Smp. 66 bis 67°). Wahrscheinlich ist auch Methylchavicol zugegen, da die dafür in Betracht kommende Fraktion zunächst nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, was aber nach zweistündigem Sieden mit starker Kalilauge (Umlagerung zu Anethol) leicht zu erreichen war[3]. Hingegen ist Safrol, dessen Gegenwart man anfangs vermutet hatte[1], kein Bestandteil des Öls.

Ein von Y. Asahina und H. Nakamura[5] untersuchtes Kobuschiöl, das in der japanischen Provinz Shizuoka aus jüngsten Zweigen gewonnen worden war, unterschied sich z. T. beträchtlich von den oben beschriebenen Ölen. Es war hellgelb und von citralähnlichem Geruch. $d_{15°}$ 0,892; $\alpha_D + 6° 8'$; S. Z. 4,3; V. Z. 19,1; E. Z. nach Actlg. 56,48; löslich in 1,4 Vol. 85 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels Opalescenz. Von Bestandteilen wurden nachgewiesen: Citral (6 bis 7 %; α-Citryl-β-naphthocinchoninsäure, Smp. 197 bis 200°), Eugenol (Benzoylverbindung, Smp. 69°), Cineol (Cineoljodol, Smp. 112 bis 113°; Cineolsäure, Smp. 195°) und als Hauptbestandteil Methylchavicol, das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 81.

[2]) E. Charabot u. G. Laloue, Compt. rend. **146** (1908), 183; Bull. Soc. chim. IV. **3** (1908), 381.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 56.

[4]) Anm. während der Korrektur. Nach Y. Kimura und M. Ohtani heißt *Cyperus rotundus* L. in Japan ebenfalls „Kobuschi". Chem. Zentralbl. **1929**, I. 128.

[5]) Journ. of the Pharm. Soc. of Japan Nr. 322 Dez. 1908, Tokio; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 53.

Homoanissäure (Smp. 84 bis 85°) und Anissäure (Smp. 184°) lieferte. Vielleicht ist auch Pinen in dem Öl enthalten, da die zwischen 150 und 160° siedende Fraktion Spuren eines Nitrosochlorids lieferte, das aber wegen der geringen Menge nicht näher charakterisiert werden konnte. Von Säuren wurden ermittelt Caprinsäure (Silbersalz, 38,52 % Ag) und Ölsäure (Silbersalz, 27,54 % Ag). Bemerkenswert ist, daß das von Asahina und Nakamura untersuchte Öl kein Anethol, wohl aber Eugenol enthielt, das in den früher untersuchten Ölen fehlte.

345. Magnoliaöl.

Ein aus Japan stammendes, als Magnoliaöl[1]) bezeichnetes Öl, über dessen Herkunft nichts Näheres ermittelt werden konnte, war dünnflüssig und hellgelb und hatte folgende Eigenschaften: d_{15° 0,9100, 14° 10′; löslich in etwa 7 u. m. Vol. 80 %igen Alkohols mit minimaler Trübung. Von Bestandteilen sind Cineol und Phellandren nachgewiesen worden; wahrscheinlich enthält das Öl auch Linalool und Terpineol. Nach diesem Untersuchungsergebnis ist es wohl ausgeschlossen, daß das Magnoliaöl[2]) mit dem Kobuschiöl von *Magnolia kobus* DC. identisch ist.

346. Champacablütenöl.

ECHTES CHAMPACABLÜTENÖL[3]).

Der durch gelbe Blüten ausgezeichnete echte Champacabaum, *Michelia champaca* L.[4]), findet sich im ganzen tropischen Asien, besonders auf Java und den Philippinen, wo die Blüten von der einheimischen Bevölkerung zum Parfümieren von fettem Öl verwendet werden. Der Baum kommt aber nicht so häufig vor, daß man aus den außerordentlich wohlriechenden Blüten

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 101.

[2]) Anm. während der Korrektur. Die Öle von Blättern, Blüten und Zweigrinden von *Magnolia grandiflora* L. sind von G. Tommasi (Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **10** [1928], 156) hergestellt und beschrieben worden.

[3]) Das fälschlich unter dem Namen Champacaholzöl in den Handel gebrachte Guajakholzöl von *Bulnesia Sarmienti* (siehe dieses) hat mit dem echten Champacaöl nichts gemein. Bericht von Schimmel & Co. April **1893**, 33.

[4]) Eine Abbildung eines Zweiges mit Blüten und Früchten befindet sich in Blume, Flora Javae Bd. I, Tab. I, S. 40.

den Riechstoff in größerem Maßstabe gewinnen könnte. Versuche, das ätherische Öl durch Wasserdampfdestillation darzustellen, sind gescheitert, einmal wegen der zu geringen Ausbeute und zweitens, weil das so erhaltene Öl im Geruch den Blüten nur sehr wenig ähnlich ist.

Dagegen führte, wie R. F. Bacon[1]) mitteilt, die Mazeration der Blüten mit Paraffinöl, das 24 Stunden mit diesen stehengelassen und dann noch neunmal zum Ausziehen frischer Blütenmengen verwendet wurde, nach der Behandlung mit starkem Alkohol zu einem Öl von sehr gutem und sehr kräftigem Geruch. Später beschreibt derselbe Gelehrte[2]) ein Produkt, das in einer Ausbeute von 0,2 % erhalten worden war (die Art der Herstellung wird nicht angegeben), und das beim Stehen eine beträchtliche Menge von Kristallen abschied. Das von ihnen durch Filtrieren befreite Öl wurde nach längerem Stehen halbfest durch Ausscheidung einer amorphen Masse (wahrscheinlich verharztes Öl), die auf Zugabe von 70 %igem Alkohol als brauner geruchloser Körper isoliert werden konnte. Die abfiltrierte Flüssigkeit wurde im Vakuum bei 40° eingedampft, bis sich ein braunes Öl abgeschieden hatte, das einen sehr feinen Champacageruch besaß. Auf diese Weise wurden Öle erhalten von den Eigenschaften: $d_{30^\circ}^{30^\circ}$ 0,9543 bis 1,020, n_{D30° 1,4550 bis 1,4830, V. Z. 160 bis 180. Die optische Drehung konnte nicht bestimmt werden, weil das Öl zu dunkel war. Es löste sich in 70- oder höherprozentigem Alkohol und reagierte neutral.

Bei der Verseifung verliert das Champacablütenöl fast vollständig seinen charakteristischen Geruch. Aus 50 g Öl wurden 1,5 g = 3 % Phenole, hauptsächlich Isoeugenol (Smp. der Benzoylverbindung 103°), erhalten. Ferner enthielt das Öl 15 g = 30 % gebundene Säuren (die aber bei 40 mm nicht unter 140° siedeten, so daß keine Methyläthylessigsäure dabei war) und 23 g = 46 % neutrale, nach Bayöl riechende Körper.

Von B. T. Brooks[3]) ebenfalls in Manila dargestellte Öle hatten die Eigenschaften: $d_{30^\circ}^{30^\circ}$ 0,904 bis 0,9107, n_{D30° 1,4640 bis 1,4688, E. Z. 124 bis 146, E. Z. nach Actlg. 199. Sie ließen sich nicht im Vakuum fraktionieren, da sie dabei verharzten. Brooks fand

---

[1]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 131.

[2]) Ebenda 5 (1910), 262.

[3]) Ebenda 6 (1911), A, 333. — Journ. Americ. chem. Soc. 33 (1911), 1763.

in dem Öl Cineol (Smp. der Jodolverbindung 112 bis 114°); vielleicht enthielt es auch p-Kresolmethyläther, doch war es nicht möglich, diesen nachzuweisen. Durch Schütteln des Öls mit Natriumbisulfitlösung wurde Benzaldehyd isoliert (Smp. des Phenylhydrazons 149 bis 151°). Wahrscheinlich kommt daneben noch ein andrer Aldehyd vor, der nicht näher untersucht wurde. Von Alkoholen fand Brooks Benzylalkohol, den er durch Oxydation zu Benzaldehyd kennzeichnete, sowie Phenyläthylalkohol. Von Säuren wurde in der Verseifungslauge Benzoesäure festgestellt. Der Benzaldehydgehalt des Öls beträgt etwa 6 %; Benzoesäure enthält es nur 0,5 %, doch vermutet Brooks, daß diese erst durch Oxydation des Benzaldehyds oder Benzylalkohols entstanden ist.

In den Champacablüten kommt eine kristallinische Substanz vom Smp. 165 bis 166° vor, für die Bacon die empirische Formel $C_{16}H_{20}O_5$ aufgestellt hat. Brooks fand, daß die Substanz quantitativ mit Bisulfitlösung reagiert; sie läßt sich aber nicht aus der Bisulfitverbindung wiedergewinnen und ist ein Keton (Phenylhydrazon, Smp. 161°; Semicarbazon, Smp. 205 bis 206°).

HANDELSÖLE.

Aus den oben angeführten Untersuchungen von Bacon und von Brooks geht hervor, daß das früher in den Handel[1]) gebrachte „Champacaöl" entweder das Destillat eines Gemisches von Ylang-Ylangblüten mit Champacablüten gewesen ist, oder daß bei der Destillation zum mindesten neben den echten, gelben Blüten die weißen von *Michelia longifolia* Blume ausgiebigst mit verwendet worden sind.

Von 3 Champacaölen des Handels, die im Laboratorium von Schimmel & Co. untersucht worden sind, seien die Eigenschaften mitgeteilt. $d_{15°}$ 0,8775 bis 0,8930; α_D — 12° 3′ bis — 13° 10′; $n_{D20°}$ 1,46924 bis 1,47053; S. Z. 1 bis 7,5; E. Z. 6,5 bis 20,5; löslich in 2 Vol. 70 %igen und in 1 Vol. 80 %igen Alkohols.

Ein von Schimmel & Co.[2]) auf seine Bestandteile untersuchtes Champacaöl, das nach Angabe des Fabrikanten auf Java

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1882, 7; April 1894, 58; Oktober 1894, 10; April 1897, 11.

[2]) Ebenda Oktober 1907, 18.

vorwiegend das Öl der weißen Blüten mit wenig der gelben Blüten war, hatte folgende Eigenschaften[1]: $d_{15°}$ 0,8861, α_D —11° 10', S. Z. 10,0, E. Z. 21,6, E. Z. nach Actlg. 150,1; löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols, bei Zusatz von 4 Vol. und mehr starke Trübung; löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr, bei mehr als 7 Vol. Opalescenz (Paraffinabscheidung). Das Öl war von hellbrauner Farbe und zeigte, besonders in alkoholischer Lösung, minimale bläuliche Fluorescenz. Es enthielt etwa 60 % l-Linalool (Phenylurethan, Smp. 65 bis 66°) und kleine Mengen Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 80 bis 81°). Die von 248 bis 255° siedende Fraktion bestand, wie aus der Entstehung von Veratrumsäure (Smp. 179 bis 180°; Analyse des Silbersalzes) bei der Oxydation geschlossen wurde, aus Eugenolmethyläther. Von Terpenen waren nur Spuren anwesend. Im Vorlauf fanden sich Ester der Methyläthylessigsäure (Sdp. der freien Säure 176 bis 177°; α_D — 16° 40'), und zwar augenscheinlich die Ester des Methyl- und Äthylalkohols. Nicht unwahrscheinlich ist es, daß auch die übrigen höher siedenden Alkohole des Öls (Linalool und Geraniol) zum Teil an Methyläthylessigsäure gebunden im Öl enthalten waren. Ferner ließ sich feststellen, daß die Säure auch in freiem Zustande in dem Öle vorkommt, denn beim Ausschütteln von 250 g Öl mit 5 %iger Kalilauge wurde außer einer kleinen Menge eines nicht näher untersuchten Phenols Methyläthylessigsäure erhalten.

Die in früheren Fällen im Champacaöl nachgewiesene Benzoesäure, die vermutlich von mitdestillierten Ylang-Ylangblüten herrührte, wurde in diesem Öl nicht angetroffen.

Nach Elze[2]) enthält Champacaöl auch Nerol (Diphenylurethan, Smp. 50 bis 50,5°). In was für einem Öl dieser Alkohol gefunden ist, geht aus der Veröffentlichung nicht hervor.

Champacablätteröl. In Buitenzorg[3]) destillierte Champacablätter lieferten 0,04 % Öl, dessen Geruch etwas an den der Blüten erinnerte. d 0,922; α_D + 12° 30'; S. Z. 1,9; V. Z. 25,2; V. Z. nach Actlg. 63,5.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 15.
[2]) Chem.-Ztg. **34** (1910), 857.
[3]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1911, 46.

347. Öl von Michelia longifolia.

Das aus frischen Blüten des auf Java wachsenden Baumes *Michelia longifolia* Blume[1]) gewonnene Destillat ist nach Schimmel & Co.[2]) ein fast wasserhelles, sehr flüchtiges, im Geruch lebhaft an Basilicum erinnerndes Öl. $d_{15°}$ 0,883; α_D — 12°50′.

Brooks[3]) erhielt aus diesen Blüten (die Art der Gewinnung ist nicht angegeben) ein dunkel gefärbtes Produkt von folgenden Eigenschaften: d 0,897, $n_{D80°}$ 1,4470, E. Z. 180,0. Es enthält Linalool (charakterisiert durch den Siedepunkt und die Oxydation zu Citral), Methyleugenol (Oxydation zu Veratrumsäure, Smp. 179 bis 180°), Methyläthylessigsäure (Silbersalz), Essigsäure, sowie Spuren eines nach Thymol riechenden Phenols.

348. Sternanisöl.

Oleum Anisi Stellati[4]). — Essence de Badiane[5]). — Oil of Star Anise.

Herkunft. Die verschiedenen *Illicium*-Arten sind im mittleren und südlichen Ost-Asien, in Japan und dem Inselreiche der chinesischen und indischen Meere einheimisch. Bei der Ähnlichkeit der Früchte der verschiedenen Arten der Gattung *Illicium* sind die Angaben über die Herkunft und die Arten, von denen die in den Handel gelangenden Früchte herstammen, bis in die Neuzeit widersprechend gewesen. Linné nannte den der Familie der *Magnoliaceae* angehörenden Baum zuerst *Badanifera anisata*[6]), später *Illicium anisatum*[7]). Eine in Japan, besonders in buddhistischen Tempelhainen kultivierte Art wurde im Jahre 1690

[1]) In der „Flora Javae" von Blume ist ein blühender Zweig dieser Pflanze abgebildet.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1894, 59.

[3]) Philippine Journ. of Sc. 6 (1911), A, 342. — Journ. Americ. chem. Soc. 33 (1911), 1763.

[4]) In der 6. Ausgabe des Deutschen Arzneibuchs von 1926 wird unter „Oleum Anisi" sowohl das eigentliche Anisöl als auch das Sternanisöl verstanden.

[5]) Sternanis wurde in Europa anfangs Anis de la Chine, de la Sibérie, *Foeniculum sinense, Badian* genannt. Der letztere Name, von der arabischen Bezeichnung *„Bádiyán"* für Fenchel, wurde von Pierre Pomet, dem Verfasser der im Jahre 1694 veröffentlichten Histoire générale des drogues (livre 1, p. 43), angewendet und blieb lange im Gebrauch.

[6]) Linné, Materia medica e regno vegetabili. Stockholm 1750, Lib. 1, p. 180.

[7]) Linné, Species plantarum. Stockholm 1753, p. 664.

von Kämpfer[1]), im Jahre 1781 von Thunberg[2]) und nochmals im Jahre 1825 von Fr. von Siebold[3]) beschrieben und von diesem *Illicium japonicum* genannt, welche Bezeichnung er im Jahre 1837 in *Illicium religiosum* änderte. Jos. Hooker, Sohn[4]), wies im Jahre 1886 nach, daß der offizinelle Sternanis nicht der von Linné als *Illicium anisatum* bezeichneten Spezies entstamme, sondern einer andern, die er *Illicium verum* nannte.

Illicium verum Hooker f. ist ein immergrüner Baum, der 7 bis 8 m (Radisson)[5]), nach andren Angaben 10 bis 15 m (Eberhardt)[6]) hoch wird, und der wegen seiner weißen Rinde an eine Birke und in seiner Silhouette an eine Cypresse erinnert. Man vermehrt den Sternanisbaum, der erst nach 16 bis 17 Jahren ein volles Erträgnis liefert, durch Samen. Dreimal im Jahre können die als Sternanis bekannten Früchte geerntet werden, aber nur alle 3 Jahre pflegt die Ernte reichlich auszufallen, was zum Teil wohl auf die schlechte Behandlung der Bäume beim Pflücken zurückzuführen ist. Ein Baum soll im Mittel 30 bis 35 kg oder sogar 45 kg[6]) Früchte liefern.

Gewinnung. Der Anbau des Sternanisbaums geschieht zur Gewinnung der Früchte vornehmlich in den südöstlichen Provinzen Chinas und den angrenzenden Teilen Tongkins. Ein Teil der Früchte wird getrocknet und kommt in diesem Zustande in den Handel, ein anderer wird im frischen Zustand an Ort und Stelle auf Öl verarbeitet. In Tongkin sind die Hauptplätze der Öldestillation in den Gegenden von Dong-Dang mit Lang-son (siehe die Abbildg. Fig. 37), Vinh-Rat, Halung, Nacham und Thatkhe.

[1]) Kämpfer, Amoenitates exoticae. Lemgo 1712, p. 880.

[2]) Thunberg, Flora japonica. Leipzig 1784, p. 235.

[3]) Het gezag van Kämpfer, Thunberg, Linnaeus en anderen, omtrent den botanischen oorsprong van den steranijs des Handels. Leiden 1837, p. 19. — Rein, Japan 1886, Bd. 2, S. 160 u. 307.

[4]) Botanical Magazine. July 1888. — Watt's Dictionary of India. Kalkutta 1890. Vol. 4, p. 330. — E. M. Holmes, Americ. Journ. Pharm. **60** (1888), 503.

[5]) Culture, Distillation et Commerce de la Badiane. Rev. des cult. colon. **5** (1899), 65, 138.

[6]) Ph. Eberhardt, L'Anis étoilé au Tonkin. La Nature, 25. mai 1907; Journ. de Pharm. et Chim. VI. **26** (1907), Renseign. et Nouvelles XLII.

Weitere Angaben über Anbau, Ernte sowie Ölausbeuten finden sich in folgenden Veröffentlichungen: A. Chevalier, Journ. d'Agriculture tropicale **14** (1914), 40; L. Drouet, Les Parfums de France **1925**, 29; Ph. Eberhardt, Bull. de l'Agence générale des Colonies **1927**, Nr. 222; Chemist and Druggist **107** (1927), 337.

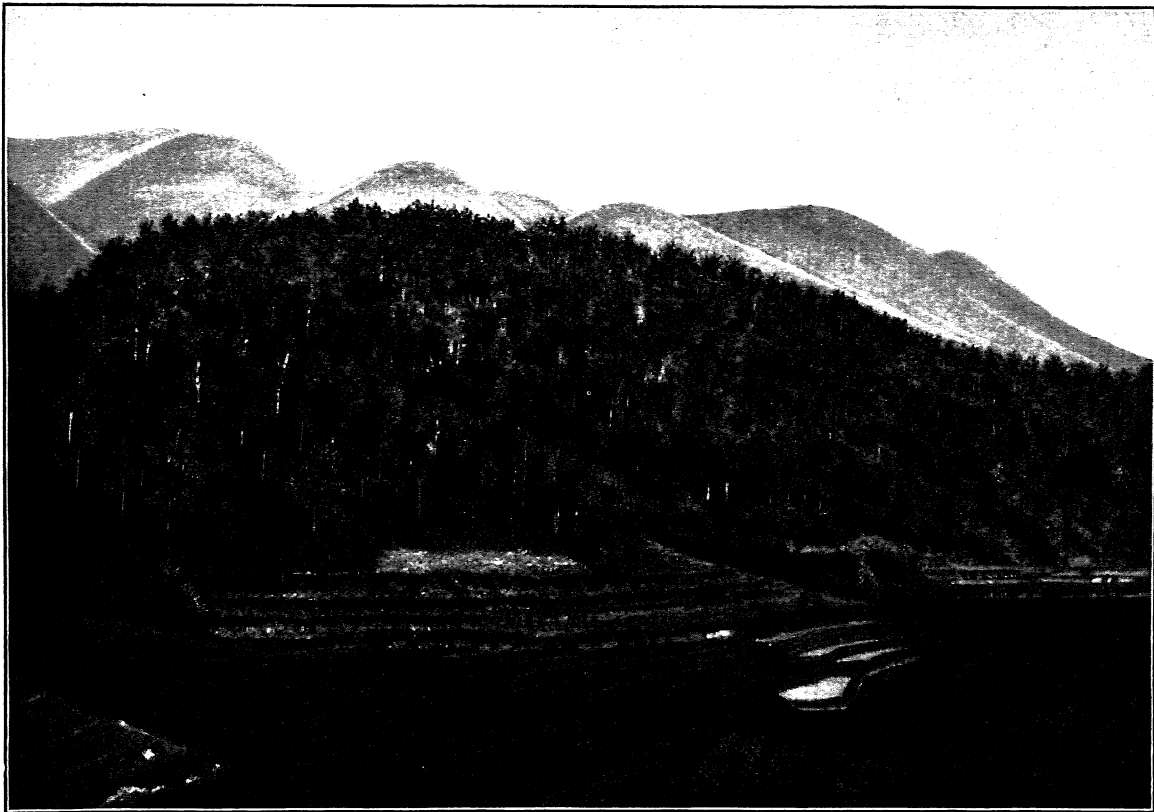



Fig. 37.

Pflanzung von Sternanisbäumen in der Umgegend von Lang-son (Tongkin).

In China sind die Produktionsgebiete die Provinzen Kwan-tung und Kwang-si mit den Fabrikationszentren Ping-siang, Lung-tschou (Lungchow, Long-Tcheou) und Pe-se (identisch mit Pac-Sé[1]), Pak-se[2]), Po-sê, Pos-Seh[3]), Po-Seh?), ferner die Insel Hai-nan.

Die Destillation der Sternanisfrüchte wird gegenwärtig noch in primitiver Weise betrieben. Nach englischen[4]) und französischen Berichten ist das Verfahren in Tongkin das gleiche wie in den chinesischen Provinzen.

Der Destillierapparat (s. buntes Bild) besteht aus einem starken, dicht schließenden Holzfaß oder einem eisernen Zylinder, dessen unterer Boden vielfach durchlöchert ist. Dieser ruht auf einem halbkugelartig geformten oder flachen, eisernen Kessel, der auf einem gemauertem Herd über freiem Feuer befestigt ist. Der obere Teil des Fasses oder Zylinders ist derart konstruiert, daß die Füllung und Entleerung von dort aus geschieht, und daß bei dichtem Verschluß die entweichenden Dämpfe durch eine zentrale Öffnung mit röhrenförmigen Ansatz in den darüber befindlichen Kondensator gelangen. Dieser ist meistens ein glasierter Steingutkessel, auf dem als dicht schließender Deckel ein flacher Eisenblechkessel ruht. Durch diesen strömt mittels eines oberen Einflußrohres von Bambus und eines heberartigen Abflußrohres kaltes Quellwasser.

Das Destillierfaß oder der Zylinder wird mit zerkleinertem Sternanis gefüllt. Wenn alle Verschlüsse genügend dicht gemacht sind, wird in dem am Boden des Fasses stehenden Kessel Wasser durch freies Feuer erhitzt. Nach völliger Erhitzung des Gesamtinhalts des Zylinders treten die mit Öl gesättigten Wasserdämpfe durch die obere Mündung des Zylinders in den Kondensator, in dem sie durch die obere flache oder halbkugelförmige Wandung des als Deckel auf dem Kühler ruhenden Kessels abgekühlt und verdichtet werden. Das niedertröpfelnde Destillat fließt sogleich durch ein an der Basis des Kondensators eingefügtes Abzugsrohr in ein meistens hölzernes, mit Zinn bekleidetes Bassin aus.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 87.

[2]) Ebenda April **1904**, 87.

[3]) Ebenda Oktober **1898**, 47.

[4]) Decennial Reports on the trade, navigation and industries of the ports open to foreign commerce in China and Corea. Statistical series No. 6, 1882 to 1891. Published by the Inspector-General of Customs. Shanghai 1893, 659.

Destillation von Sternanisöl in Tongkin.

(Nach einem Aquarell aus der Riechstoffabteilung des Deutschen Museums in München. Stiftung der Firma Schimmel & Co.)

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den in den benachbarten chinesischen Provinzen und in Tongkin gebrauchten Destilliergeräten besteht nicht, nur ist die Konstruktion der Gefäße zur Aufnahme des Destillats etwas verschieden. In China sind diese zweiteilig, und durch einen in gewisser Höhe angebrachten Abflußkanal fließt das leichtere, oben schwimmende Öl in die zweite Abteilung ab, während einem Überfließen des Wassers durch einen einfachen Heber vorgebeugt wird (Fig. 38).

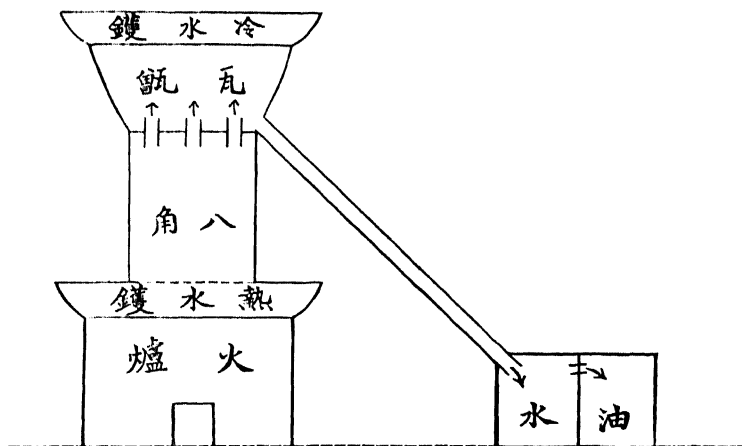



Fig. 38.
Chinesischer Destillierapparat für Sternanisöl.

In Tongkin benutzt man eine Art Florentiner Flasche und läßt das Wasser durch ein geneigtes Rohr in das Destillierfaß zurücklaufen.

Die Destilliergefäße enthalten in der Regel 3 Piculs = 180 kg Sternanis. Die Destillation erfordert ungefähr eine 45- bis 48-stündige Feuerung. Die lange Dauer ist durch C. von Rechenberg (Theorie der Gewinnung und Trennung der Öle. Miltitz bei Leipzig 1910, S. 458) kritisiert worden, aber auch bei der Destillation in modernen europäischen Apparaten konnten nach Drouet[1]) keine höheren Ausbeuten erzielt werden. Da der Gewinn an Zeit — 12 Stunden gegen 48 Stunden Destillationsdauer — die Gesamtunkosten des modernen Betriebes nicht aufwiegt,

[1]) Les parfums de France 1925, 29.

dürfte sich das primitive Destillationsverfahren noch lange Zeit behaupten.

Die Ausbeute an Öl beträgt, auf frische Früchte berechnet, 3 bis 3,5 % (Radisson), nach anderen Quellen 2,5 bis 3 % (Drouet) und 3 % (Eberhardt). Trockne Früchte geben 8 bis 9 %.

Eigenschaften. Sternanisöl ist eine farblose oder gelbliche, stark lichtbrechende, infolge ihres Anetholgehalts in der Kälte erstarrende Flüssigkeit von anisartigem Geruch und intensiv süßem Geschmack. $d_{20°}$ 0,98 bis 0,99; α_D schwach links, bis $-2°$, neuerdings meist rechtsdrehend[1]), bis $+0° 36'$; $n_{D20°}$ 1,553 bis 1,557; Erstarrungspunkt $+15$ bis $+18°$, meist um $+16°$, ausnahmsweise bis zu $+14°$ herunter[2]); löslich in 1,5 bis 3 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols.

Sternanisöl kann unter Umständen, besonders in geschlossenen Gefäßen und bei langsamem Erkalten, bedeutend unter seinen Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne daß es fest wird, und vermag dann lange Zeit im flüssigen Zustande zu verbleiben. Das Erstarren wird gewöhnlich durch eine äußere Anregung, beispielsweise durch Hineinfallen eines Stäubchens oder durch eine Erschütterung eingeleitet und geht um so schneller vor sich, je stärker das Öl unterkühlt war. Am sichersten wird überkaltetes Öl durch Einführung von etwas festem Anethol oder durch Kratzen mit einem Glasstab an der inneren Gefäßwand zum Kristallisieren gebracht.

Bemerkenswert ist, daß Öl, welches durch längeres Aufbewahren in halbgefüllten Flaschen oder durch häufigeres Auf-

[1]) Die Rechtsdrehung entsteht wahrscheinlich durch Zumischung des rechtsdrehenden Blätteröls (siehe S. 575).

[2]) Ab und zu tauchen im Handel Öle auf, die, obwohl sie einen niedrigeren Erstarrungspunkt besitzen, unverfälscht sind. Die Eigenschaften von fünf derartigen Ölen waren folgende: $d_{15°}$ 0,988 bis 0,998, $\alpha_D +0° 11'$ bis $+0° 32'$, Erstp. $+8{,}75$ bis $+13{,}75°$; sämtlich löslich in 1,5 Vol. 90 %igen Alkohols. Diese als Blumenöle bezeichneten Öle werden jedoch nicht, wie man vermuten könnte, von den Blüten des Sternanisbaumes gewonnen, sondern angeblich von den unreifen Früchten, die, um das Reifen und Gedeihen der übrigen Früchte zu erleichtern, abgepflückt werden. Möglicherweise sind diese Öle weiter nichts als Sternanisblätteröle (siehe S. 575). Es ist wohl selbstverständlich, daß solche „Blumenöle" minderwertig sind und nicht als marktfähig angesehen werden können (Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 47).

tauen viel mit Luft in Berührung ist, die Fähigkeit, zu erstarren, wegen der teilweisen Umwandlung des Anethols in Anisaldehyd und Anissäure allmählich verliert.

Zur Unterscheidung des Sternanisöls von Anisöl ist eine Farbreaktion[1]) mit alkoholischer Salzsäure empfohlen worden, die jedoch keine zuverlässigen Resultate gibt. Sternanisöl soll mit diesem Reagens eine gelbliche bis bräunliche Färbung geben, während Anisöl je nach der Konzentration der Salzsäure blau oder rötlich gefärbt werden soll.

Anisöl und Sternanisöl sollen sich nach W. P. H. van den Drießen Mareeuw[2]) durch folgende Reaktionen unterscheiden lassen: 3 Tropfen Öl mit 2 ccm Eisessig und 2 Tropfen Schwefelsäure färben sich beim Erwärmen auf 50° bei Anisöl und Anethol rostfarbig, bei Sternanisöl purpurrot (Gegenwart von Safrol, Sesquiterpen und Phellandren). Beim Mischen von 5 g Öl in 10 ccm Petroläther mit 5 g Natriumnitrit in 8 ccm Wasser entsteht an der Grenzschicht ein Kristallbrei, der mit Wasser, dann mit Methylalkohol gewaschen, in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol wieder gefällt wird: Smp. beim Anethol 97 bis 98°, beim Anis- und Sternanisöl 104 bis 110°. Löst man 0,5 bis 1 mg dieser Kristalle in 2 ccm Eisessig und läßt vorsichtig Schwefelsäure zufließen, so ist die Ringreaktion bei Sternanisöl purpurrot mit Streifen in der Schwefelsäure, und bei vorsichtigem Bewegen wird diese ganz rot gefärbt. Bei Kristallen aus Anethol und Anisöl entsteht anfangs ein schwach purpurroter Ring, der bei vorsichtigem Bewegen verschwindet und in einen rotbraunen Ring übergeht. Es treten keine roten Streifen und keine Rotfärbung in der Schwefelsäure auf.

Farbreaktionen können bei ätherischen Ölen leicht zu Trugschlüssen führen und sind darum nicht beweiskräftig. Die obigen Angaben sind nur der Vollständigkeit wegen hier gemacht.

Zusammensetzung. Anethol ist der wichtigste und wertvollste Bestandteil des Sternanisöls. Aus der Erstarrungspunktsbestimmung ist zu ersehen, ob ein Öl relativ reich an Anethol ist; eine genauere quantitative Bestimmungsmethode dieses Körpers gibt es nicht. Da man aus gutem Sternanisöl 85 bis 90 % reines Anethol durch wiederholtes Ausfrieren gewinnen kann, so dürfte der wirkliche Gehalt noch etwas höher sein. Das Anethol wurde im Sternanisöl zuerst von A. Cahours[3]) erkannt, der die Identität der Stearoptene des Fenchel-, Anis- und Sternanisöls feststellte.

[1]) Eykman, Mitteil. d. deutsch. Gesellsch. f. Natur- und Völkerkunde Ostasiens **23** (1881). — J. C. Umney, Pharmaceutical Journ. III. **19** (1889), 647. — P. W. Squire, ebenda III. **24** (1893), 104. — Umney, ebenda III. **25** (1894/95), 947.

[2]) Pharm. Weekblad **63** (1926), 929; Chem. Zentralbl. **1926**, II. 2098.

[3]) Compt. rend. **12** (1841), 1213. — Liebigs Annalen **35** (1840), 313.

J. Persoz[1]) gewann kurze Zeit später durch Oxydation des Öls mit Chromsäure Anissäure, die er mit dem Namen Badiansäure bezeichnete. Über Eigenschaften und Verbindungen des Anethols siehe Bd. I, S. 604.

Die nicht aus Anethol bestehenden Anteile (10 bis 15 %) sind ein Gemisch von nicht weniger als einem Dutzend verschiedener Substanzen. Die niedrigste von 157 bis 175° siedende Fraktion enthält mehrere Terpene.

1. d-α-Pinen. Sdp. 155 bis 158°; $\alpha_D + 24° 31'$. (Pinennitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 125°[2]).)

2. Die zwischen 163 und 168° siedenden Anteile hatten einen ausgesprochen terpenartigen Geruch und die Konstanten: $d_{15°}$ 0,8551, $\alpha_D + 14° 7'$, $n_{D20°}$ 1,47343. Wiederholte Prüfung auf β-Pinen und Sabinen durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung gab ein negatives Resultat[3]).

3. Phellandren. In einer Fraktion vom Sdp. 170 bis 176°, $\alpha_D - 5° 40'$, wiesen Schimmel & Co.[4]) im Jahre 1893 l-α-Phellandren (Nitrit, Smp. 102°) nach. Später[5]) wurde in einer ähnlichen Fraktion neben α- auch l-β-Phellandren (Tetrahydrocuminaldehyd, Semicarbazon, Smp. 202 bis 205°; Cuminsäure, Smp. 113 bis 115°) gefunden. Bei einer dritten Untersuchung[3]) wurde die Gegenwart von d-β-Phellandren festgestellt. Es kommen also diese drei Phellandrene vor, wahrscheinlich alle gleichzeitig, nur scheint jeweils die eine oder andere Modifikation zu überwiegen.

4. p-Cymol[5]) (Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 156 bis 157°; p-Propenylbenzoesäure, Smp. 159 bis 160°).

5. Cineol[5]) (Jodolverbindung, Smp. 110 bis 111°).

6. Dipenten[3]) (Tetrabromid, Smp. 124°; Nitrolpiperidin, Smp. 153°).

7. l-Limonen[3]) (Tetrabromid, Smp. 102 bis 103°).

[1]) Compt. rend. **13** (1841), 433. — Liebigs Annalen **44** (1842), 311.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1893**, 57; April **1910**, 99; Oktober **1911**, 86.

[3]) Ebenda Oktober **1911**, 86.

[4]) Ebenda April **1893**, 56.

[5]) Ebenda April **1910**, 99, 100.

8. α-Terpineol. Die Fraktionen vom Sdp. 216 bis 218° oder 218 bis 224° sollen nach E. J. Tardy[1]) Terpineol enthalten. Bewiesen war diese Annahme aber erst durch Schimmel & Co. Beim Einleiten von Salzsäure in zwei von 215 bis 218° und von 218 bis 220° siedende Fraktionen[2]) entstand in guter Ausbeute Dipentendihydrochlorid vom Smp. 47 bis 48°, mit Nitrosylchlorid in geringer Ausbeute ein Nitrosochlorid vom Smp. 113°. Mit Phenylisocyanat wurde ein Urethan vom Smp. 110 bis 111° erhalten, das mit Terpinylphenylurethan vom Smp. 111 bis 112° keine Schmelzpunktsdepression gab. Durch Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung wurde das Terpineol in das entsprechende Glycerin übergeführt, das mit Chromsäure in das Ketolacton vom Smp. 62 bis 63° überging, dessen Semicarbazon bei 200° schmolz.

9. Methylchavicol (p-Methoxyallylbenzol)[3]). Befreit man Sternanisöl durch oft wiederholtes Ausfrieren so weit vom Anethol, daß im Kältegemisch keine Kristallabscheidung mehr stattfindet, so erhält man ein dünnflüssiges Öl, das durch Kochen mit alkoholischem Kali (Eykmans Verfahren) stark verändert wird. Die Siedetemperatur steigt, der Brechungsindex wird erhöht, und beim Abkühlen scheiden sich von neuem große Mengen von Anethol ab, das aus ursprünglich vorhandenem Methylchavicol durch die Kalibehandlung gebildet wurde.

10. Hydrochinonäthyläther, $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{OH}$, ist nur spurenweise vorhanden und kann durch Ausschütteln sehr großer Mengen von Sternanisöl mit Alkalilauge gewonnen werden. Er bildet im reinen Zustande farblose, perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 64°.

11. Safrol. Das Vorkommen dieses Körpers war von F. Oswald[4]) dadurch wahrscheinlich gemacht, daß er bei der Oxydation mit Permanganat einen bei 35 bis 36° schmelzenden, nach Piperonal riechenden Körper erhielt. Schimmel & Co.[5])

[1]) Tardy, Étude analytique sur quelques essences du genre anisique. Thèse Paris (1902), p. 22; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 83.

[2]) Ebenda April **1910**, 99, 100.

[3]) Ebenda Oktober **1895**, 6.

[4]) Arch. der Pharm. **229** (1891), 86.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 101.

bewiesen die Identität dieses Körpers durch Überführen in das bei 224 bis 225° schmelzende Piperonalsemicarbazon.

12. Anisketon. Nach Tardy[1]) enthält das Sternanisöl einen bei 263° siedenden (d 1,095), Anisketon (acétone anisique) genannten Körper der Formel $C_6H_4\langle^{OCH_3}_{CH_2 \cdot CO \cdot CH_3}$, dessen Oxim bei 72°, dessen Semicarbazon bei 182° schmilzt. Das Anisketon verbindet sich mit Bisulfit und gibt bei der Oxydation in schwach alkalischer Permanganatlösung Essigsäure und Anissäure.

13. Die höchst siedenden Fraktionen bestehen aus einem bei 272 bis 275° siedenden Sesquiterpen, $\alpha_D - 5°$[1]).

Zwei weitere erst durch Oxydation an der Luft entstandene Substanzen, die stets im Sternanisöl, wie in jedem anetholhaltigen Öle auftreten, sind Anisaldehyd und Anissäure. Sie finden sich um so reichlicher, je älter das Öl ist.

Prüfung. Zum Nachweis von Verfälschungen und zur Prüfung auf den normalen Anetholgehalt sind die Bestimmungen des spezifischen Gewichts, der Löslichkeit und des Erstarrungspunktes notwendig.

Früher sind Verfälschungen niemals beobachtet worden, gelegentlich aber verfallen die Chinesen darauf, dem Öl Petroleum, andere Mineralöle oder fettes Öl[2]) zuzusetzen. Hierdurch werden das spez. Gewicht und der Erstarrungspunkt herabgesetzt und die Löslichkeit in 90%igem Alkohol beeinträchtigt. Während reines Öl mit 3 Vol. 90%igen Alkohols eine vollständige Lösung gibt, die auch bei weiterem Alkoholzusatz klar bleibt, erzielt man mit petroleumhaltigem Öl nur eine trübe Mischung, aus der sich bei längerem Stehen das Petroleum in Form von Tropfen abscheidet.

Zur Isolierung des Petroleums destilliert man das Öl mit Wasserdampf, fängt die zuerst übergehenden Anteile getrennt auf und behandelt sie mit konzentrierter Schwefelsäure und nachher mit starker Salpetersäure. Das ätherische Öl wird hierbei zerstört, während das Petroleum fast unverändert bleibt und durch sein allgemeines Verhalten erkannt werden kann. Hochsiedende Mineralölfraktionen sind mit Wasserdampf nicht flüchtig und werden sich deshalb in dem bei der Dampfdestillation bleibenden Rückstande finden.

---

[1]) Anm. 1, S. 571.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 107. — Parry, Chemist and Druggist **81** (1912), 372. — Salamon u. Bennett, Perfum. Record **9** (1918), 324.

Inwieweit die Eigenschaften des Sternanisöls durch einen Zusatz von 5 und 10 % Petroleum verändert werden, ergibt sich aus der folgenden Tabelle[1]):

	d_{15°	Erstarrungspunkt	Löslichkeit in 90 %igem Alkohol
Reines Öl	0,986	+18°	1:2,2 und mehr
Dasselbe mit 5 % Petroleum	0,978	+16,25°	nicht klar löslich in 10 Vol. 90 %igen Alkohols
Dasselbe mit 10 % Petroleum	0,970	+14,75°	

Hieraus geht hervor, daß Verfälschungen mit Petroleum leichter durch das spez. Gewicht und die Löslichkeit erkannt werden, als dies durch den Erstarrungspunkt möglich ist. Deshalb muß unter allen Umständen verlangt werden, daß die Öle auch in bezug auf Löslichkeit und spez. Gewicht den unter „Eigenschaften" aufgestellten Anforderungen entsprechen, selbst wenn der Erstarrungspunkt noch den Ansprüchen genügen sollte.

Zuweilen sind Öle beobachtet worden, deren niedriger Anetholgehalt zunächst eine Verfälschung vermuten ließ, und zwar glaubte man[2]), daß ihnen eine Campherölfraktion zugesetzt sei. Vergleichende Versuche[3]) zeigten aber, daß Öle mit genau denselben Eigenschaften wie die verdächtigen erhalten werden, wenn man dem normalen Sternanisöl einen Teil seines Anethols durch Ausfrieren entzieht.

Andrerseits können unverfälschte Öle mit normalem Verhalten in bezug auf spez. Gewicht und Löslichkeit wegen ihres geringeren Anetholgehalts minderwertig sein. Da das Öl um so wertvoller ist, je anetholreicher es ist, und da der Erstarrungspunkt mit vermehrtem Anetholgehalt steigt, so ist der Erstarrungspunkt als direkter Wertmesser für die Qualität des Öls anzusehen.

BESTIMMUNG DES ERSTARRUNGSPUNKTES. Die Ausführung dieser Bestimmung ist in Band I, S. 706 beschrieben. Bei der Probeentnahme muß darauf geachtet werden, daß der Inhalt des Kanisters vollständig geschmolzen und gut durcheinander gerührt ist[4]). Um vergleichbare Resultate zu erhalten,

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, 42.

[2]) E. J. Parry, Chemist and Druggist **77** (1910), 687. — J. C. Umney, Perfum. Record **1** (1910), 236. — H. R. Jensen, Pharmaceutical Journ. **85** (1910), 759.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 108.

[4]) Nicht ganz klare Öle lassen sich nur schwierig unter ihren Erstarrungspunkt abkühlen, da die in ihnen suspendierten festen Teilchen Veranlassung zur Kristallisation geben, sobald die Temperatur wenige Grade unter den Erstarrungspunkt gesunken ist.

muß man darauf sehen, daß die Erstarrung eingeleitet wird, wenn das Thermometer + 10° zeigt.

Der Erstarrungspunkt eines guten Sternanisöls soll nicht unter 15° liegen. Das von Tongkin kommende Öl hat meist einen höheren Erstarrungspunkt.

Der Schmelzpunkt eines Sternanisöls würde zu seiner Beurteilung von gleichem Werte sein wie der Erstarrungspunkt. Da aber die Schmelzpunktsbestimmung beim Sternanisöl nicht annähernd so genau ausgeführt werden kann, so ist der Erstarrungspunktsbestimmung der Vorzug zu geben.

Produktion und Handel. Die Produktion von Sternanisöl (s. auch unter „Gewinnung" S. 564) verteilt sich in folgender Weise: $^2/_{10}$ des Öls (I. Sorte) werden in Lang-son (Tongkin), $^3/_{10}$ (I. Sorte) in Long-tchou (China) und $^5/_{10}$ (II. Sorte) in Nan-ning gewonnen. Das aus Long-tchou stammende Öl wird teils über Tongkin, teils über Hongkong, das aus Nan-ning stammende nur über Hongkong ausgeführt[1]).

Über die chinesische Produktion[2]) werden keine statistischen Daten veröffentlicht. Vor dem Kriege wurden jährlich schätzungsweise 160000 bis 170000 kg ausgeführt. Der Hauptausfuhrhafen für das chinesische Öl ist Hongkong, dessen Ausfuhr 1921 370000 kg, 1922 180000 kg, 1923 und 1924 je 250000 bis 260000 kg betrug.

Die Ausfuhr aus Französisch-Indochina[3]) belief sich

1920	auf	50700 kg	1922	auf	117200 kg	1924	auf	184000 kg
1921	„	42600 „	1923	„	166300 „	1925	„	167100 „

Auch hier geben die Ausfuhrzahlen kein richtiges Bild von der Größe der Produktion, da in ihnen unbestimmte Mengen von chinesischem Sternanisöl inbegriffen sind.

Bis 1914 wurde chinesisches Sternanisöl ausschließlich in Bleikanistern von 7,5 kg Inhalt, von denen je 4 in einer Kiste verpackt waren, gehandelt. Da sich diese Art der Verpackung häufig als mangelhaft erwies, versendet man jetzt das Öl aus Tongkin und Long-tchou in Gefäßen aus Weißblech von 17,5 und 7,5 kg oder in eisernen Trommeln von 420 lbs. Inhalt. Die bekanntesten Handelsmarken sind „Red Ship" (in Bleikanistern aus Hongkong) und „Pagoda" (in Weißblechkanistern aus Tongkin und Long-tchou).

---

1) Drouet, *loc. cit.*

2) Zander, Chem. Industrie 51 (1928), 312.

3) Ebenda 310.

349. Sternanisblätteröl.

Im Verlauf von Untersuchungen, die Ph. Eberhardt[1]) anstellte, um die Kultur der Sternanisbäume in Tongkin ertragreicher zu gestalten, beschäftigte er sich auch mit der inneren Morphologie des Baumes und fand, daß die Mesophyllzellen der Blätter ebenso reich an Öl waren wie die Pericarpzellen der Früchte, in denen das ätherische Öl besonders abgelagert ist. Bei einem Destillationsversuch erhielt Eberhardt aus 1 kg Blätter 200 Tropfen (also etwa 1 %) eines stark riechenden Öls. Es wurde bei 13° fest, hatte also einen etwas niedrigeren Erstarrungspunkt als das aus den Früchten gewonnene, das bei 16 bis 18° erstarrt.

Nach einer Mitteilung von J. L. Simon[2]) wird in China Öl aus Blättern und Zweigenden des Sternanisbaums schon seit längerer Zeit im Pe-se-Distrikt hergestellt. J. C. Umney[3]) untersuchte derartige Blätteröle und fand folgende Konstanten: $d_{15,5°}$ 0,9878, $\alpha_D + 1°$. Sie erstarrten erst bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (der Erstarrungspunkt wurde von Umney nicht genau bestimmt). Ein Vergleich des Destillationsverhaltens dieses Öls mit normalem Sternanisöl ergab bemerkenswerte Unterschiede:

	Sternanisöl	Blätteröl
Unter 225° . . .	20 %	10 %
225 bis 230°	65 %	60 %
Oberhalb 230° . .	15 %	30 %

Das Blätteröl enthielt hiernach weniger Anethol, hingegen mehr hochsiedende Anteile, besonders Anisaldehyd; ob nun gerade letzterer charakteristisch für Blätteröl ist, mag dahingestellt bleiben, da das untersuchte Öl zufällig durch den Luftsauerstoff oxydiert gewesen sein kann.

Bemerkenswert ist die Rechtsdrehung des Blätteröls; man kann deshalb vermuten, daß die schlechten, als Blumenöle bezeichneten Sternanisöle, von denen früher[4]) die Rede war, entweder ganz oder teilweise aus Blätteröl bestanden haben.

[1]) Compt. rend. **142** (1906), 407.

[2]) Chemist and Druggist **53** (1898), 875.

[3]) Ebenda **54** (1899), 323.

[4]) Anm. 2 auf S. 568.

Durch Destillation der Früchte und Blätter des Sternanisbaumes erhielt Gardies in Ha-giang (Tongkin) ein Öl, das nach J. Gattefossé[1]) folgende Eigenschaften hatte: $d_{15°}$ 0,983, α — 0° 8′, $n_{D20°}$ 1,5546, Erstp. + 9°, Smp. + 13,5°, S. Z. 0, E. Z. 9,33, Estergehalt 3,26 %, E. Z. nach Actlg. 42,93; löslich in 1 Vol. 87 %igen Alkohols.

350. Japanisches Sternanisöl.

ÖL DER FRÜCHTE.

Die giftigen Früchte *(„Shikimi")* des japanischen Sternanisbaumes *Illicium religiosum* Sieb. enthalten bis 1 % (bezogen auf trockne Früchte)[2]) eines ätherischen Öls von widerwärtigem Geruch[3]), der mit dem des wahren Sternanisöls nichts gemein hat. $d_{15°}$ 0,984[4]) bis 0,985[5]); α_D — 0° 50′[5]) bis — 4° 5′[2]); S. Z. 1,8[5]); E. Z. 12,9[5]); löslich in 5 bis 6 Vol. 80 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung[5]).

Aus den getrockneten Karpellen (Fruchtblättern) des japanischen Sternanisbaums *(„Mang Tsao")* gewann K. K. Chen[6]) durch Wasserdampfdestillation 0,3694 % und durch zweimalige Kohobation des Wassers noch 0,2340 % ätherisches Öl. Das ursprüngliche und das kohobierte Öl hatten die Konstanten: $d_{15°}^{25°}$ 0,9905 und 0,9790, $[\alpha]_{D25°}$ — 6,159 und — 6,539°, $n_{D20°}$ 1,5007 und 1,4960, löslich in 6 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 4,247 und 4,278, E. Z. 33,75 und 20,42, V. Z. 37,997 und 24,699. — Das Öl erwies sich in Froschversuchen als giftig, und zwar betrug bei Injektionen die letale Dosis für 1 g Froschgewicht 0,0005 ccm.

Tardy[7]) extrahierte die getrockneten und pulverisierten Früchte mit Petroläther und erhielt nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein Öl, dessen Menge 0,4 % der angewandten Früchte betrug. Es enthielt Eugenol, das sich in Vanillin überführen ließ. Aus den niedrig siedenden Fraktionen des von Lauge nicht aufgenommenen Öls erhielt Tardy zwei Terpenchlorhydrate. Die Fraktion von 170 bis 177° bestand größtenteils aus Cineol,

[1]) Parfum. moderne 15 (1922), 90.

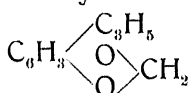
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, Tabelle, S. 39.

[3]) Ebenda September 1885, 29.

[4]) Ebenda Oktober 1893, 46.

[5]) Ebenda April 1909, 52.

[6]) Journ. Americ. pharm. Assoc. 15 (1926), 862.

[7]) E. J. Tardy, Étude analytique sur quelques essences du genre anisique. Thèse, Paris 1902, p. 42.

das in das Bromid übergeführt und daraus regeneriert wurde. Die Fraktion von 220 bis 230° ergab bei der Oxydation eine geringe Menge Anissäure, woraus auf die Anwesenheit von Anethol oder Methylchavicol geschlossen wurde. Die Oxydation der Fraktion von 230 bis 235° lieferte Piperonylsäure vom Smp. 228°, was auf das Vorhandensein von Safrol hindeutet. Die höheren Fraktionen enthielten hauptsächlich Sesquiterpen. Der beträchtliche Destillationsrückstand ergab beim Verseifen Palmitinsäure vom Smp. 62°.

Ein von Schimmel & Co.[1]) untersuchtes Öl erstarrte bei — 18° unter Abscheidung von Safrol; es enthielt außerdem Cineol (Resorcinverbindung), in der höher siedenden Fraktion vermutlich Linalool, dagegen schien Anethol fast ganz zu fehlen.

ÖL DER BLÄTTER.

Das Öl der Blätter des japanischen Sternanisbaumes ist von J. F. Eykman[2]) untersucht worden. Dieser erhielt bei der Destillation der Blätter 0,044 % ätherisches Öl vom spez. Gewicht 1,006 bei 16,5° und dem spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D - 8° 6'$. Es enthält ein von 173 bis 176° siedendes Terpen (d 0,855; $\alpha_D - 22,5°$) und 25 % flüssiges Anethol (Methylchavicol?), welches bei 174° schmelzende Nitroanissäure liefert.

Nach einer zweiten Abhandlung desselben Autors[3]) besteht das aus Blättern und grünen Früchten erhaltene Öl aus Eugenol, aus einem von 168 bis 172° siedenden Terpen „Shikimen" (d 0,865) und aus „Shikimol".

Bemerkenswert ist, daß Eykman an diesem „Shikimol" die Konstitution des Safrols $C_6H_3 \begin{cases} C_3H_5 \\ O \\ O \end{cases} \!\!> CH_2$ feststellte.

351. Wintersrindenöl.

Die echte Wintersrinde von *Drimys Winteri* Forst. enthält nach P. N. Arata und F. Canzoneri[4]) 0,64 % eines rechts-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 52.

[2]) Mitteilungen d. deutsch. Gesellsch. für Natur- u. Völkerkunde Ostasiens **23** (1881); Berl. Berichte **14** (1881), 1720.

[3]) Recueil trav. chim. des P.-B. **4** (1885), 32; Berl. Berichte **18** (1885), Referate, 281.

[4]) Jahresb. f. Pharm. **1889**, 70.

drehenden ätherischen Öls. Es besteht in der Hauptsache aus einem bei 260 bis 265° siedenden Kohlenwasserstoff, „Winteren", der nach Ansicht der Autoren ein Triterpen ist. Dem Siedepunkt nach kommt aber hier nur ein Sesquiterpen in Frage.

352. Öl von Drimys colorata.

Das aus den Blättern von *Drimys colorata* Raoul *(Wintera colorata)* in Neuseeland gewonnene ätherische Öl untersuchte Finlay[1]). Der Hauptbestandteil des Öls schien ein Terpen mit folgenden Konstanten zu sein: Sdp. 169 bis 174°, d 0,8449, $\alpha + 10{,}15°$ (in Chloroform), n 1,4700.

Familie: CALYCANTHACEAE.

353. Öl von Calycanthus floridus.

Calycanthus (Butneria) floridus L. ist ein wohlriechender, kleiner nordamerikanischer Strauch, der in Europa häufig als Zierstrauch angetroffen wird. Aus den trocknen, fast schon entblätterten Zweigen haben E. R. Miller, G. W. Taylor und M. H. Eskew[2]) 0,25 bis 0,53 % hellgelbes, campherartig riechendes ätherisches Öl gewonnen. $d_{25°}^{25°}$ 0,9136 bis 0,9209; $\alpha_D + 2{,}84$ bis $+ 6{,}6°$; $n_{D26°}$ 1,4675 bis 1,4753; V. Z. 12,5 bis 16,6; V. Z. nach Actlg. 65,7 bis 75,1; löslich in 16 bis 25 Vol. 70 %igen und in jedem Volumen 90 %igen Alkohols. Aldehyde und Ketone sowie auch Phenoläther waren nicht oder nur spurenweise vorhanden, dagegen enthielt das Öl ziemlich viel Cineol (Jodolverbindung, Smp. 111°), ferner Salicylsäure (?) (Farbreaktion mit Eisenchlorid) und α-Pinen (Nitrolbenzylamin). Außerdem kommt in dem Öl Borneol vor, das durch Oxydation zu Campher (Smp. des Oxims 118 bis 119°) gekennzeichnet wurde. Vielleicht gehört auch Linalool zu den Bestandteilen des Öls. Die für diesen Alkohol in Betracht kommende Fraktion lieferte zwar bei der Oxydation mit Chromsäure ein citralartig riechendes Produkt,

[1]) New Zealand Journ. of the Science of Technology 8 (1926), 107; Chemist and Druggist 105 (1926), 938.

[2]) Journ. Americ. chem. Soc. 36 (1914), 2182.

es war aber nicht möglich, ein Citralderivat in reinem Zustand zu gewinnen.

Das Borneol ist zweifellos teilweise als Ester vorhanden. Von gebundenen Säuren wurden Ameisen- und Essigsäure durch die Silbersalze nachgewiesen.

354. Öl von Calycanthus occidentalis.

Calycanthus occidentalis Hook. et Arn. ist ein in Nordkalifornien und Südoregon vorkommender Strauch, der „Spice Bush" genannt wird. C. C. Scalione[1]) erhielt aus den Blättern 0,15 und aus den Zweigen 0,37 % grünlichgelbes, campherartig riechendes, bitter schmeckendes ätherisches Öl: d_{20° 0,9295, $\alpha_D + 7^\circ 28'$, n_{D20° 1,4713, S. Z. 0,05, V. Z. 54,3, E. Z. nach Actlg. 33,5. Die Zusammensetzung war ungefähr wie folgt: 60 % Cineol, 8 % d- und l-Pinen, 9 % Borneol, 19 % Linalylacetat sowie wahrscheinlich kleine Mengen Campher, Methylsalicylat und Sesquiterpenalkohole. Das Öl löste sich in jedem Vol. 90 %igen und in 15 bis 16 Vol. 70 %igen Alkohols.

Familie: *ANONACEAE.*

355. Ylang-Ylangöl und Canangaöl.

Oleum Anonae. — Oleum Canangae. — Essence d'Ylang-Ylang. — Essence de Cananga. — Oil of Ylang-Ylang. — Oil of Cananga.

Herkunft[2]). *Cananga odorata* Hook. f. et Thomson (*Uvaria axillaris* Roxb.; *U. farcta* Wall.; *U. odorata* Lam.; *U. Cananga* Vahl; *Unona odorata* Dun.[3]); *U. odoratissima* Blanco; *U. leptopetala* DC.), der Ylang-Ylangbaum, ist durch das ganze tropische Ostasien verbreitet. Der bis 20 m hohe Baum[2]) heißt in Manila

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry 8 (1916), 729; Chem. Zentralbl. **1917**, I. 634.

[2]) Herrn A. Loher in Manila bin ich für seine wertvollen Auskünfte über den Ylang-Ylangbaum zu großem Dank verpflichtet.

[3]) Nach W. Holtz [Der Pflanzer 9 (1913), Beiheft Nr. 1, S. 19] ist *Unona odorata* Dun. kein Synonym für *Cananga odorata*, sondern eine sehr nahe verwandte Art, die an manchen Stellen, z. B. auf Réunion, zum selben Zweck angebaut wird.

Ylang-Ylang, in den meisten philippinischen Provinzen *Alang-ilang*. Dieses Wort bedeutet etwas lose Hängendes, Flatterndes, weil die Blüten sowohl wie auch die Zweige der älteren Bäume schlaff herabhängen und sich beim Winde leicht bewegen. In den Molukken und auf Java wird der Baum *Tsjampa* oder *Kananga* genannt, woraus Rumph die Bezeichnung für das Genus *Cananga* ableitete. In Burma hat der Baum den Namen *Kadapanam*. Auf Java unterscheidet man 3 Varietäten unter dem Namen *Cananga kerbo, C. toelen* und *C. teri* [1]).

In der europäischen Literatur wurde der Ylang-Ylangbaum zuerst von dem englischen Botaniker John Ray [2]) als *Arbor Saguisan* beschrieben, kurze Zeit später von Rumph [3]), der auch eine mangelhafte Abbildung der Pflanze lieferte, als *Cananga*. Lamarck [4]) nannte sie *Uvaria* oder *Unona odorata,* Roxburgh [5]) lernte den Baum, der von Sumatra nach dem botanischen Garten von Kalkutta verpflanzt worden war, im Jahre 1797 kennen. Die erste richtige Abbildung des Blüten- und Fruchtstandes veröffentlichte Blume [6]) im Jahre 1829.

Auf Réunion gehört der Ylang-Ylangbaum nicht zu der einheimischen Flora. Wann der Baum dort eingeführt wurde, läßt sich nicht mit Sicherheit ermitteln. Vielleicht ist er um das Jahr 1770 nach der Insel gekommen, gleichzeitig mit dem Samen von Gewürzbäumen, die der französische Kapitän d'Etchevery von Ceram und den benachbarten Inseln geholt hatte [7]).

Nach Blume sind die Blüten des wildwachsenden Baumes fast geruchlos; deshalb wird alles Öl des Handels, Ylang-Ylang- wie Canangaöl, fast ausschließlich von kultivierten Bäumen gewonnen. Die Unterschiede in der Qualität der beiden Öle sind zum Teil durch die Verschiedenheit ihrer Gewinnung, zum Teil aber sicher auch durch die verschiedene Feinheit des Geruchs der Blüten in den einzelnen Gegenden bedingt. So sollen beispielsweise die Blüten des Baumes in Java einen sehr viel weniger

---

[1]) W. Bobiloff, *De cultuur van Cananga odorata en de mogelijkheid der bereiding van Ylang-Ylang olie in Nederlandsch-Indië*. Teysmannia 1922.

[2]) John Ray, *Historia plantarum, Supplementum tomi* 1 *et* 2. *Historia stirpium insulae Luzonensis et Philippinarum a* Georgio Josepho Camello. London 1704, p. 83.

[3]) Rumphius, *Herbarium Amboinense, Amboinsch Kruidboek*. Amsterdam 1750, Cap. 19, fol. 195, Tab. 65.

[4]) Jean Baptiste de Lamarck, Encyclopédie méthodique. Dictionnaire de botanique. 1783. p. 595. — Junghuhn, Java. Leipzig 1852, S. 166.

[5]) William Roxburgh, *Flora indica,* 1832. Vol. II. p. 661.

[6]) Carl Ludwig Blume, *Flora Javae*. Bruxellis 1828—1829. fol. 29, Tab. 9 und 14. B.

[7]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1911**, 36.

feinen Geruch besitzen als in Manila, obwohl sich die Pflanzen durch kein einziges botanisches Merkmal voneinander unterscheiden. Die Ursachen der Unterschiede der Öle von Java und den Philippinen müssen daher in anderen Verhältnissen, wie Klima, Boden sowie auch in der Destillationsart zu suchen sein.

Der Ylang-Ylangbaum blüht in Manila fast das ganze Jahr, doch sind zwei Hauptperioden vorhanden, die jedoch sehr von Regen und Taifunen abhängig sind, und zwar dauert die eine von März bis Mai, die zweite von Juli bis Oktober.

Die reifen Blüten, die allein zur Darstellung eines guten Öls verwendet werden dürfen, sind gelb, die unreifen grün. Wenn sich die Knospe öffnet, riecht sie noch nicht oder wenig. Nach 15 bis 20 Tagen wird die anfänglich weiße Blüte gelb und erfüllt die Umgebung mit einem angenehmen, starken Geruch. Die unreifen Blüten liefern ein weniger gut riechendes, an Terpenen reicheres und deshalb spezifisch leicheres Öl [1]).

Der köstliche Wohlgeruch der Blüte und des daraus gewonnenen Öls hat vielfach Anpflanzungen des Baumes außerhalb der Philippinen zur Folge gehabt; es kommen von diesen Kulturstätten für den Ölhandel hauptsächlich Java (Bantam und Cheribon) [2]) [3]), Réunion [4]), die Seychellen [5]) und neuerdings Madagaskar [6]) mit den benachbarten Inseln Nossi-Bé [7]), Mauritius [8]) und den Comoren [9]) in Betracht. Auf Madagaskar haben die *Cananga*-Kulturen eine Ausdehnung von 3500 ha. Versuche zur Öldarstellung sind ferner gemacht worden in Cochinchina

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1899**, 9.

[2]) Ebenda; April **1909**, 26; April **1911**, 39.

[3]) Bobiloff, *loc. cit.*

[4]) Flacourt, Rev. cultures coloniales **13** (1903), 366; **14** (1904), 16; Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 91; April **1909**, 93; Oktober **1911**, 103; Berichte von Roure Bertrand Fils April **1911**, 36.

[5]) Bull. Imp. Inst. **6** (1908), 110; **12** (1914), 230.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 140; Oktober **1911**, 101. — C. Chalot, L'Agronomie coloniale **16** (1927), 105; Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 106.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 124. — E. Boucha, Parfumerie moderne **18** (1925), 129.

[8]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 99. — Bull. Imp. Inst. **12** (1914), 230.

[9]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1910**, 66.

(Bangkok)[1], in Amani[2], auf Neuguinea[3] und Jamaica. Samoa[4] endlich hat getrocknete Blüten geliefert, aus denen aber ein brauchbares Öl nicht erhalten werden konnte.

Kultur. Flacourt[5] gibt über die Kultur von Ylang-Ylangbäumen auf Réunion ausführliche Anleitung. Um die Bäume aus den Samen zu ziehen, muß man die den reifen, fleischigen Beeren entnommenen Samen sorgfältig durch mehrmaliges Waschen von jeder Spur Fruchtfleisch befreien und unmittelbar nach der letzten Waschung ins Samenbeet setzen, das auf fettem, reichlich gedüngtem Boden angelegt werden kann. Die Keimpflänzchen zeigen sich nach 40 bis 60 Tagen und werden 1 bis 1 1/2 Monat später in Baumschulen verpflanzt, die an schattigem Ort angelegt sein müssen.

Diesem Verpflanzen in Baumschulen zieht man auf Réunion meistens ein Verfahren vor, das darin besteht, die jungen Keimpflänzchen einzeln in Gefäße von Becherform, sog. „tentes", einzusetzen, die aus Blättern von *Pandanus utilis* leicht hergestellt werden können. Die auf die eine oder die andere Art umgesetzten Pflanzen brauchen ungefähr zwei Monate, um eine Höhe von etwa 25 bis 30 cm zu erreichen und sich genügend zu entwickeln, und sind in diesem Stadium am besten zum Verpflanzen in die Plantagen geeignet. Während der nächsten zwei Jahre müssen die Pflanzungen sorgsam gepflegt werden und bringen noch nichts ein. Vom dritten Jahre an beginnt die Blütezeit der Bäume, und es läßt sich der Ertrag immerhin schon auf 150 bis 200 Franken für ein Hektar bewerten. Nur muß man dafür sorgen, daß die Bäume nicht höher als 2,5 bis 3 m werden. Dies erreicht man durch Abschneiden der Gipfel und erzielt damit gleichzeitig eine kräftige Entwicklung der Seitenzweige und reichliche Blütenbildung, so daß der Ertrag sehr lohnend wird.

Die Blütezeit der Ylang-Ylangbäume beginnt auf Réunion im Januar oder Februar, jedoch kann man erst von Mai bis August auf eine regelmäßige Blüte rechnen. Die Durchschnittsausbeute einer Pflanze — auf den Hektar einer Pflanzung kommen 500 bis 600 Bäume — beträgt 5 bis 10 kg. Ein Ylang-Ylangfeld kann 20 Jahre bestehen, doch rodet man es gewöhnlich nach 12 bis 15 Jahren aus, da dann der Boden erschöpft ist und die Ausbeute an Blüten nachläßt.

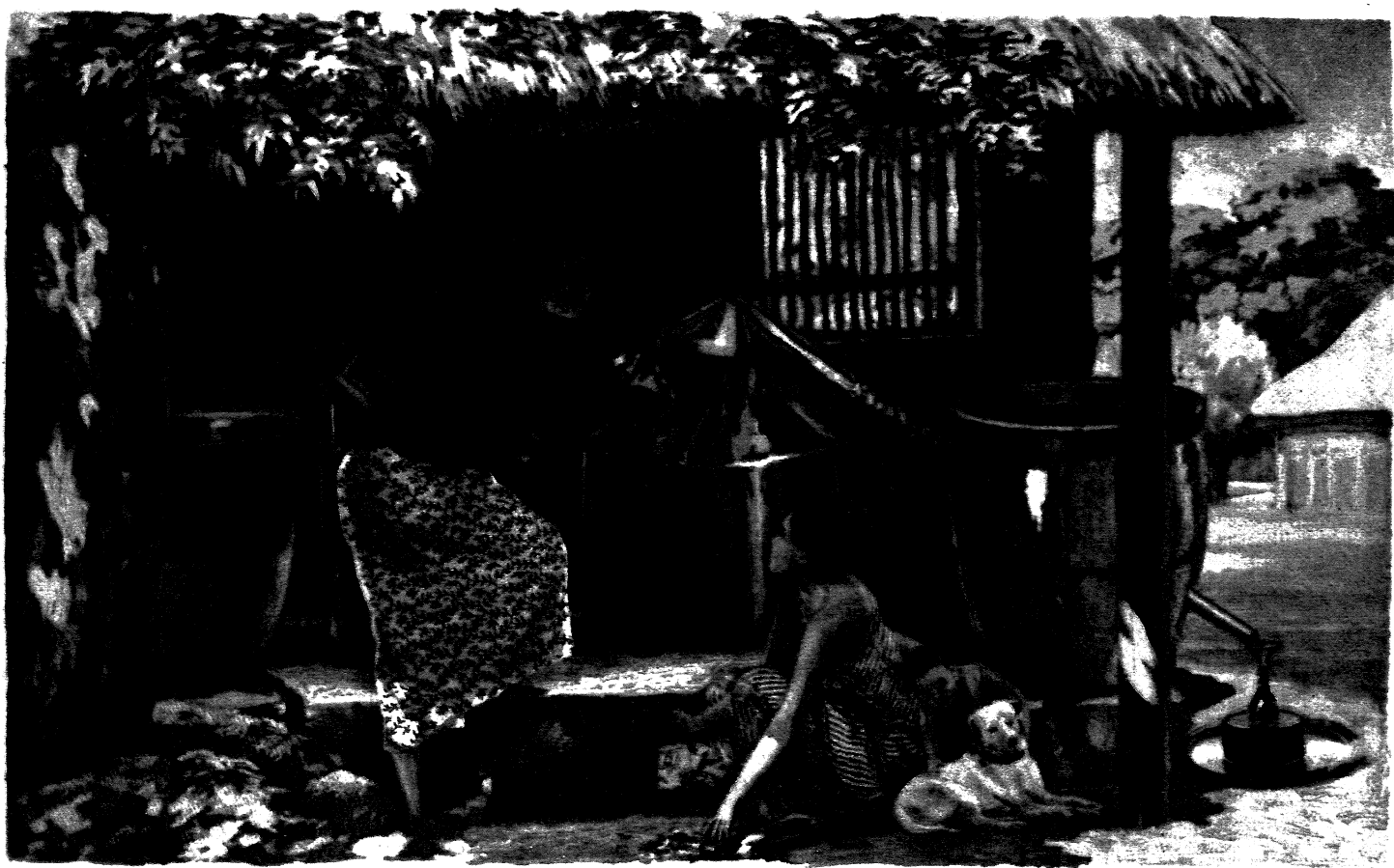
Gewinnung. Bei der Destillation der Blüten gehen zuerst neben Spuren von Terpenen die flüchtigeren, sauerstoff- und

[1] Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 15; April **1908**, 118.

[2] Der Pflanzer, Ratgeber f. trop. Landwirtschaft 4 (1908), 257; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 92; Oktober **1911**, 101. — Der Pflanzer **10** (1914), 32; Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 99. Es wird über Destillationsversuche, die in Amani ausgeführt wurden, berichtet.

[3] Berichte der deutsch. pharm. Ges. **19** (1909), 25.

[4] Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1890**, 48.

[5] Rev. cultures coloniales **13** (1903), 366; **14** (1904), 16. — Vgl. auch Perfum. Record. **16** (1925), 127.

Canangablüten-Destillation auf Java.

(Nach einem Aquarell aus der Riechstoffabteilung des Deutschen Museums in München. Stiftung der Firma Schimmel & Co.)

esterreichen Anteile über; diese sind die Träger des Wohlgeruchs, während der bei höherer Temperatur übergehende Teil überwiegend aus Sesquiterpen besteht. Bei der Destillation wird auf Luzon und manchmal auch auf Java das erste Destillat für sich gewonnen und als Ylang-Ylangöl in den Handel gebracht, während das später Übergehende oder auch das nichtgetrennte Gesamtdestillat als Canangaöl bezeichnet wird.

Das Sammeln und die Destillation der Blüten erfordert wegen der Feinheit des Wohlgeruchs Sachkenntnis und große Sorgfalt. Es ist daher bisher nur wenigen Destillateuren gelungen, ein durchweg vorzügliches Ylang-Ylangöl von stets gleicher Beschaffenheit und Güte zu erzeugen.

Über die Einrichtung der in Manila gebräuchlichen Apparate ist wenig bekannt. Das erste Erfordernis zur Herstellung eines feinen Öls ist die Verwendung völlig reifer und frischer Blüten. Man erhält nach R. F. Bacon[1]) aus etwa 350 bis 400 kg Blüten 1 kg erstklassiges Öl und außerdem noch $^{3}/_{4}$ kg solches von zweiter Güte.

Das in der Provinz, z. B. in Camarins, Mindoro und Albay erzeugte Öl gilt allgemein in Manila als minderwertig, was aber nur auf die primitive Art der Darstellung zurückzuführen ist. Die Blüten stehen denen aus der Manilaer Gegend meist durchaus nicht nach, und einige Manilaer Firmen destillieren auch in der Provinz ein Öl, für das sie die gleichen hohen Preise erzielen wie für ihr anderes Produkt. Außerdem hat der Destillateur in der Provinz den großen Vorteil, daß er infolge der geringeren Konkurrenz imstande ist, die Blüten billiger einzukaufen und minderwertiges Blütenmaterial zurückzuweisen. Durch Aufstellung moderner Apparate und Anwendung rationeller Destillationsmethoden würde die Ylang-Ylangölindustrie auch in der Provinz einen mächtigen Aufschwung nehmen können[1]).

Die Gewinnung des Canangaöls auf Java beschreibt A. W. K. de Jong[2]): Da die Fabriken nicht bei den Anpflanzungen gelegen sind, werden die Blüten angefahren. Der Destillierapparat (siehe die bunte Abbildung), der zur Aufnahme der vor der Destillation zerstampften Blüten bestimmt ist, besteht aus einem Kupferkessel, der mit einem Tubus zum Nachfüllen von Wasser während der Destillation versehen ist und mit Hilfe eines kupfernen Helmes mit dem Kühler verbunden wird. Das kupferne Kühlrohr von etwa 15 cm Durchmesser geht in schräger Richtung durch einen großen irdenen Topf, in dem sich das Kühlwasser befindet, das nicht durch Zufluß aufgefrischt, sondern nur, wenn nötig, wieder ergänzt wird. An Stelle der Florentiner Flaschen benutzt man zum Auffangen des Destillats Weinflaschen, die am Boden eine kleine Öffnung

[1]) Philippine Journ. of Sc. **3** (1908), A, 65ff.; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 133 bis 140.

[2]) Teysmannia **1908**, 578. Batavia; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 26.

haben und so in ein mit Wasser gefülltes Kupferbecken gestellt werden, daß ein Teil der Flasche über den Rand des Beckens herausragt; das Becken stellt man in eine irdene Schüssel, die zur Aufnahme des während der Destillation aus dem Kupferbecken überfließenden Wassers bestimmt ist; letzteres wird in die Blase zurückgegeben. Eine Partie Blüten wird ununterbrochen zwei Tage lang destilliert, wobei die Kühlung am zweiten Tag nur unvollkommen ist.

Nach diesem unrationellen Verfahren, dessen Fehler durch C. von Rechenberg[1]) eingehend besprochen sind, kann nur ein sehr minderwertiges Öl erhalten werden.

Laut Nachrichten aus Java wird jetzt zum Teil dort rationeller gearbeitet, indem man die Blüten nicht vorher zerstampft und sie bei guter Kühlung kürzere Zeit destilliert.

W. Bobiloff[2]) stellte Versuche an, um die Frage zu klären, ob die auf Java wachsenden *Cananga*-Varietäten überhaupt, d. h. bei Anwendung besserer Gewinnungsmethoden, ein gutes Ylang-Ylangöl liefern können.

Von dem zu 1,5 bis 2,5 % in den Blüten enthaltenen ätherischen Öl gewinnt man auf den französischen Inseln des Indischen Ozeans bei der Destillation nur 40 bis 50 %, um eine gute Qualität zu erzielen. In der Praxis erhält man durch Wasserdampfdestillation aus 15 kg frisch gepflückter Blüten in 9 Stunden 150 g Öl. Bei kürzerer Destillationszeit gewinnt man eine noch bessere Qualität, aber in geringerer Ausbeute. Durch eine zweite Destillation der zurückbleibenden Blüten wird dann noch eine mittlere Sorte gewonnen[3]). Manchmal werden die Ylang-Ylangblüten mit Blüten von *Artabotrys suaveolens* Blume, die ebenfalls zu den Anonaceen gehört, vermengt; man erhält dann bei der Destillation ein weniger feines Öl[4]).

Eigenschaften. Wie in dem Abschnitt „Gewinnung" auf S. 582 beschrieben worden ist, werden bei der Darstellung der feineren Sorten von Ylang-Ylangöl die zuerst übergehenden, besser riechenden Bestandteile des Öls für sich aufgefangen; da diese Trennung allein nach dem Geruch erfolgt, so ist es nicht zu

[1]) Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle. Miltitz b. Leipzig 1910. S. 450.

[2]) *Loc. cit.*

[3]) Perfum. Record 16 (1925), 127.

[4]) E. Boucha, Parf. moderne 18 (1925), 129.

verwundern, daß die Produkte sehr verschieden ausfallen, und daß infolgedessen auch die physikalischen Konstanten innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken. Es ist daher häufig nicht möglich, ein Öl allein nach seinen physikalischen Eigenschaften in eine der beiden Sorten, die im Handel als Ylang-Ylangöl und Canangaöl unterschieden werden, einzureihen.

Von Jahrling[1]) und von H. D. Gibbs[2]) unternommene Versuche, die Ylang-Ylangöle nach ihren physikalischen Konstanten zu klassifizieren und als Qualitäten „Extra", „Ia", „Ib" und „II" zu unterscheiden, sind von Schimmel & Co.[3]) nicht anerkannt worden. Auch sonst scheint diese Einteilung keinen Anklang gefunden zu haben.

EIGENSCHAFTEN DES YLANG-YLANGÖLS.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde für Manilaöle beobachtet: $d_{15°}$ 0,930 bis 0,947, α_D — 28 bis — 57°, $n_{D20°}$ 1,491 bis 1,500, S. Z. bis 1,8, E. Z. 75 bis 128, E. Z. nach Actlg. 145 bis 160.

In Alkohol ist das Öl schwer löslich; es gibt gewöhnlich mit ½ bis 2 Volumen 90%igen Alkohols eine klare Auflösung, die sich aber bei weiterem Alkoholzusatz in der Regel wieder trübt. Ähnlich ist auch das Verhalten gegen 95%igen Alkohol. Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung des Öls eine mehr oder weniger starke, violette Farbreaktion.

Bacon[4]) stellte an 23 Proben von Manilaölen folgende Grenzwerte fest: $d^{30°}_{40}$ 0,911 bis 0,958, $\alpha_{D30°}$ — 27 bis — 49,7°, $n_{D30°}$ 1,4747 bis 1,4940, E. Z. 90 bis 150, einmal 169. Er schließt aus seinen Beobachtungen, daß die Esterzahl meist 100 u. m., n_D selten über 1,4900 und α_D selten über — 45° beträgt, und gewöhnlich zwischen — 32 und — 45° liegt. Im allgemeinen kann man sagen, daß Öle mit niedriger Esterzahl minderwertig sind, während eine hohe Esterzahl auf ein gutes Öl schließen läßt. Die übrigen Eigenschaften wechseln, spezifisches Gewicht, optische Drehung und Brechungsindex sind unabhängig von der Esterzahl bald höher, bald niedriger und lassen demgemäß kein Urteil über die Qualität des Öls zu; hohes spezifisches Gewicht und hoher Estergehalt werden allerdings auch meist einen hohen Brechungsindex zur Folge haben, und derartige Öle dürften als besonders gut zu betrachten sein.

[1]) Rev. gén. de Chim. **16** (1913), 43.
[2]) Philippine Journ. of Sc. **10** (1915), A, 99.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 108; **1916**, 65.
[4]) *Loc. cit.* und Philippine Journ. of Sc. **5** (1910), A, 265.

Die Eigenschaften der übrigen, augenblicklich im Handel anzutreffenden Öle sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

	Réunion (Bourbon)	Nossi-Bé	Comoren Anjouan	Comoren Mayotta
d_{15°	0,9072 bis 0,9620	0,9077 bis 0,9745	0,9124 bis 0,9675	0,9210 bis 0,9651
α_D	— 21° 35′ bis — 71° 52′	— 22° bis — 77°	— 39° 38′ bis — 76° 46′	— 4° 4′ bis — 69° 35′
n_{D20°	1,50083 bis 1,50983	1,49837 bis 1,51175	1,50549 bis 1,51221	1,48451 bis 1,51166
S. Z.	bis 0,7	bis 1,4	bis 1,1	bis 1,4
E. Z.	65 bis 134	48,5 bis 188,5	50,4 bis 158,7	56 bis 136,3
Löslichkeit	In 90 %igem Alkohol sind die Öle meist nicht völlig löslich, manchmal in 0,5 bis 1 Vol., doch tritt dann bei weiterem Zusatz Trübung ein. In 95 %igem Alkohol mit wenigen Ausnahmen zunächst klar löslich, von 1 bis 2 Vol. ab Trübung.			

Bei Ölen andrer Herkunft, die aber für den Handel noch nicht in Betracht kommen, sind folgende Konstanten festgestellt:

Jamaica[1]) (aus dem botanischen Garten Kingston): d_{15° 0,9407, α_D — 38° 6′, n_{D20° 1,50510, S. Z. 1,0, E. Z. 57,6.

Madagaskar[2]): d_{15° 0,9577, α_D — 49° 55′, n_{D20° 1,51254, S. Z. 1,8, E. Z. 112,2, E. Z. nach Actlg. 160,2.

Seychellen[1])[3]): d_{15° 0,920 bis 0,958, α_D — 18° 46′ bis — 45° 27′, n_{D20° 1,49157 (1 Beobachtung), S. Z. 1,8 bis 4,2, E. Z. 40,2 bis 126, E. Z. nach Actlg. 181 (1 Beobachtung); löslich in etwa dem gleichen Volumen 90 %igen Alkohols.

Amani[4]): An einem Öl aus frischen Blüten, also einem normalerweise gewonnenen, wurde bestimmt: d_{15° 0,9366, α_D —17° 0′, n_{D20° 1,48451, S. Z. 1,1, E. Z. 136,3; löslich mit Opalescenz in 8 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

[1]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 140.
[3]) Ebenda April 1915, 52.
[4]) Ebenda Oktober 1911, 101.

Mauritius: $d_{15°}$ 0,9906, α_D — 29° 18′, $n_{D20°}$ 1,50790, S. Z. 1,9, E. Z. 181,1[1]) und $d_{15°}$ 0,9883, α_D — 30°, S. Z. 7, E. Z. 173, E. Z. nach Actlg. 211[2]).

Wie man die Öle verschiedener Herkunft bewertet, geht aus folgender Zusammenstellung hervor.

Anfang Oktober 1926 wurden gezahlt für 1 kg

Ylang-Ylangöl, Manila	1200	Fr.
„ „ Réunion I	700	„
„ „ „ II	600	„
„ „ „ III	250	„
Canangaöl, Java	415	„

Erwähnenswert ist noch, daß Bacon[3]) Versuche angestellt hat, durch Extraktion mit Hilfe verschiedener flüchtiger Lösungsmittel Ylang-Ylangöl zu gewinnen, wobei er mit Petroläther die besten Ergebnisse erhielt. Die Ausbeute betrug 0,7 bis 1 %; es resultierte ein sehr dunkles, ziemliche Mengen Harz enthaltendes Öl, das unverdünnt nicht außergewöhnlich angenehm oder auch nur stark roch, aber in starker Verdünnung den Blumengeruch deutlich hervortreten ließ. Die Konstanten dieses Öls waren: $d_{4°}^{30°}$ 0,940, $n_{D30°}$ 1,4920, E. Z. 135, E. Z. nach Actlg. 208. Wie ersichtlich, stimmen diese Eigenschaften überein mit denen der erstklassigen destillierten Öle; der etwas verschiedene Geruch des Extraktöls wird der Anwesenheit geringer Mengen durch Wärme leicht zersetzlicher unbekannter Verbindungen zugeschrieben. Schüttelte man das Extraktöl mit Wasser, so schieden sich nicht unbedeutende Mengen Harz ab, die den charakteristischen Blütengeruch aufwiesen, während das Öl im Geruch nunmehr an p-Kresolmethyläther erinnerte.

Bei 2 Extraktölen des Handels[4]) wurden folgende Eigenschaften festgestellt: $d_{15°}$ 1,0177 und 1,0352, α_D — 7° 15′ und — 6° 15′, $n_{D20°}$ 1,51421 und 1,51646, S. Z. 4,7 und 5,6, E. Z. 210,9 und 222,1; löslich in 90 %igem Alkohol bis zu 3 Vol., dann Opalescenz und löslich in jedem Vol. desselben Alkohols.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 99.
[2]) Bull. Imp. Inst. 12 (1914), 230.
[3]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 127.
[4]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

EIGENSCHAFTEN DES CANANGAÖLS.

Wie bereits erwähnt, versteht man unter Canangaöl sowohl die bei der Darstellung des Ylang-Ylangöls abfallenden, höheren Fraktionen (Manila) wie auch das bei der Destillation der Blüten erhaltene Gesamtdestillat (Java). Es ist daher begreiflich, daß die Eigenschaften noch stärker schwanken als beim Ylang-Ylangöl. $d_{15°}$ 0,906 bis 0,950, vereinzelt bis herab zu 0,903; α_D — 15 bis — 55°; $n_{D20°}$ 1,495 bis 1,510; S. Z. bis 2,0; E. Z. 10 bis 35. In 95 %igem Alkohol zunächst klar löslich, bei Zusatz von mehr als 1 bis 2 Vol. (oft auch schon eher!) erfolgt aber gewöhnlich Trübung; in 90 %igem Alkohol löst sich Canangaöl meist nicht vollständig.

Die im Jahre 1920 im Staatslaboratorium auf Java untersuchten Canangaöle hatten im Durchschnitt folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9128 bis 0,9173, α — 33° 2′ bis — 85° 6′, $n_{D20°}$ 1,4972 bis 1,5018, S. Z. 0,2 bis 1,3, E. Z. 11,6 bis 28,4, V. Z. 12,9 bis 29,1, V. Z. nach Actlg. 55,7 bis 77,7 [1]).

Bei 36 Proben von Manila-Ylang-Ylangölen zweiter Sorte beobachtete Bacon [2]): $d_{4°}^{30°}$ 0,896 bis 0,942, $\alpha_{D30°}$ — 27,4 bis — 87°, $n_{D30°}$ 1,4788 bis 1,5082, E. Z. 42 bis 94, E. Z. nach Actlg. 96 bis 141. Getrocknete Canangablüten von Samoa [3]), die dort *„Mosoi"* genannt werden, lieferten bei der Destillation 1 % Öl, das zwar im Geruch von dem aus frischen Blüten destillierten Öl abwich, aber doch denselben Charakter hatte. Es enthielt, wie das gewöhnliche Canangaöl, Benzoesäure; $d_{15°}$ 0,922.

Die Destillate fallen verschieden aus, je nachdem man grüne (unreife) oder gelbe (reife) Blüten destilliert. Versuche in dieser Richtung wurden in der Stadtapotheke in Samarang ausgeführt [4]).

1. Öl aus grünen Blüten: $d_{15°}$ 0,930, α_D — 19° 21′, V. Z. 24,31; unlöslich in 10 Vol. 95 %igen Alkohols.

2. Öl aus gelben Blüten: $d_{15°}$ 0,956, α_D — 25° 11′. Löslichkeit wie bei 1. Es enthielt 12 % Eugenol.

Öl aus Bangkok [5]). Aus frischen und getrockneten Blüten destilliert: $d_{15°}$ 0,920, α_D — 51° 40′, $n_{D20°}$ 1,50510, S. Z. 1,82, E. Z. 34,17.

Öl von den Seychellen [6]): $d_{15°}$ 0,954, α_D — 43° 10′.

---

[1]) Perfum. Record **13** (1922), 267.
[2]) *Loc. cit.*
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1890**, 48.
[4]) Ebenda April **1899**, 9.
[5]) Ebenda April **1904**, 15.
[6]) Bull. Imp. Inst. **6** (1908), 111.

Zusammensetzung. Obwohl Ylang-Ylangöl, wie erwähnt, hauptsächlich aus den niedriger siedenden, esterreichen Fraktionen besteht, während im Canangaöl das Sesquiterpen vorherrscht, so sind hinsichtlich der Zusammensetzung nur quantitative, aber keine qualitativen Unterschiede zwischen beiden Ölen vorhanden.

Die erste Untersuchung des Ylang-Ylangöls wurde 1873 von H. Gal[1]) ausgeführt, der in dem Öl in Form von Ester vorhandene Benzoesäure nachwies, die er aus der Verseifungslauge durch Säure abschied. Später zeigte A. Reychler[2]), daß sich daneben auch Essigsäure, ebenfalls als Ester, findet.

Von alkoholischen Bestandteilen, die wohl teilweise an die beiden Säuren gebunden sein dürften, sind nachgewiesen worden l-Linalool[2]) (Sdp. 196 bis 198°; $d_{20°}$ 0,874; α_D — 16° 25′) und Geraniol[2]) (Sdp. 230°; $d_{20°}$ 0,885), das mit Hilfe der Chlorcalciumverbindung aus der entsprechenden Fraktion abgeschieden wurde. An dem charakteristischen Geruch des Öls ist neben diesen beiden Alkoholen der bei 175° siedende p-Kresolmethyläther[2]), $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (Anissäure, Smp. 178°), beteiligt.

Die hochsiedenden Fraktionen enthalten das besonders im Canangaöl reichlich vertretene Cadinen[2]) (Dichlorhydrat, Smp. 117°). Begleitet wird dieses Sesquiterpen von einem in geruchlosen, farblosen Nadeln kristallisierenden, bei 180° schmelzenden Körper[3]), der allem Anschein nach in die Klasse der Sesquiterpenhydrate gehört. Weitere Untersuchungen, die die Grundlage für ein später in den Handel gebrachtes künstliches Ylang-Ylangöl[4]) bildeten, sind von Schimmel & Co. ausgeführt worden. Sie fanden, daß in den niedrigst siedenden Anteilen d-α-Pinen[5]) (Nitrolbenzylamin, Smp. 123°) vorhanden ist.

Eine wichtige Rolle als Geruchsträger spielen verschiedene Phenole[6]), und zwar Eugenol (Benzoat, Smp. 70 bis 71°), Isoeugenol[7]) (Benzoat, Smp. 103 bis 104°; Acetat, Smp. 79 bis 80°) und wahrscheinlich auch Kreosol[7]). Eugenol ist nicht nur als

[1]) Compt. rend. **76** (1873), 1482.

[2]) Bull. Soc. chim. III. **11** (1894), 407, 576 u. 1045; **13** (1895), 140.

[3]) Compt. rend. **76** (1873), 1482.

[4]) D. R. P. 142859.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1901**, 58.

[6]) F. A. Flückiger, Arch. der Pharm. **218** (1881), 24.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1901**, 57 u. 58.

solches, sondern auch als Eugenolmethyläther[1]) (Veratrumsäure, Smp. 180°) nachgewiesen worden.

Von Säuren ist außer den bereits genannten — Essigsäure und Benzoesäure (Smp. 122°)[2]) — noch Salicylsäure[3]) gefunden worden. Die Säuren sind teils als Methylester (Methyljodid)[2]), teils als Benzylester (Phenylurethan, Smp. 78°)[2]) zugegen, die wertvolle Bestandteile des Öls bilden. Es sind also vorhanden: Benzoesäuremethylester, Salicylsäuremethylester[3]), Benzylacetat, Benzylbenzoat und außerdem noch freier Benzylalkohol[2]).

Von Bestandteilen, deren Vorkommen als sehr wahrscheinlich angenommen werden muß, für die aber ein exakter Nachweis noch nicht erbracht ist, sind zu nennen: Anthranilsäuremethylester, der die schwache Fluorescenz des Öls bedingt, und, wie bereits erwähnt, Kreosol[4]). G. Darzens[5]) wies in der Verseifungslauge des Ylang-Ylangöls ebenfalls Methylalkohol sowie Kresol (Benzoat, Smp. 70 bis 71°) nach, von dem er annimmt, daß es im ursprünglichen Öl als Acetyl-p-kresol enthalten ist.

R. F. Bacon[6]) stellte als weitere Bestandteile des Öls Ameisensäure und Safrol oder Isosafrol fest. Eine sichere Entscheidung, welcher Phenoläther zugegen ist, liegt nicht vor; da bei der Oxydation mit Kaliumbichromat Heliotropingeruch auftrat, dürfte Isosafrol in Frage kommen. Im Gegensatz zu Flückiger[7]) erhielt Bacon bei keinem Öl mit Eisenchlorid eine starke Farbreaktion und zieht daraus den Schluß, daß eventuell erst beim Altern der Öle eine Hydrolyse der vorhandenen Phenoläther eintreten kann. Mit fuchsinschwefliger Säure entstand dagegen die für Aldehyde charakteristische Farbreaktion, trotzdem gelang es nicht, mit Phenylhydrazin oder Bisulfit aldehydische Bestandteile zu isolieren, so daß diese höchstens in Spuren[8])

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 79.

[2]) Ebenda April 1902, 64.

[3]) Ebenda April 1900, 48.

[4]) Ebenda Oktober 1901, 57.

[5]) Bull. Soc. chim. III. 27 (1902), 83.

[6]) Philippine Journ. of Sc. 3 (1908), A, 65.

[7]) Arch. der Pharm. 218 (1881), 24.

[8]) Diese Reaktionen sind wahrscheinlich auf kleine Mengen von Benzaldehyd zurückzuführen.

vorhanden sein können. Möglicherweise können in dem Öl auch kleine Mengen Valeriansäure vorkommen.

Aus dem Java-Canangaöl sind von Elze[1]) Nerol (Diphenylurethan, Smp. 50 bis 50,5°) in einer Menge von etwa 0,2 % und etwa 0,3 % Farnesol (Sdp. 145 bis 146°; $d_{15°}$ 0,895; α_D inaktiv) durch die Phthalestersäure isoliert worden.

Verfälschungen. Verfälschungen mit Kokosfett sind bei Canangaölen mehrfach beobachtet worden[2]). Ein solcher Zusatz ist leicht zu erkennen. Zwar werden durch ihn spez. Gewicht und Drehungsvermögen nur wenig beeinflußt, dagegen wird die Verseifungszahl bedeutend erhöht und die Löslichkeit in 95 %igem Alkohol aufgehoben. Kokosöl kann auch ohne Schwierigkeiten erkannt werden, wenn man eine Probe des verdächtigen Öls in eine Kältemischung (bestehend aus Eisstückchen und Kochsalz) stellt. Während reine Öle flüssig bleiben, erstarrt bei Gegenwart größerer Mengen von Kokosfett die Masse butterartig.

Über Verfälschungen oder Verunreinigungen mit Kokosfett gibt am besten eine Rektifikation des Öls mit Wasserdampf und nachfolgende quantitative Bestimmung und Verseifung des Rückstands Auskunft. Bei guten Ölen beträgt der Rückstand etwa 2,5 bis 3, höchstens 4 % mit S. Z. 0,5 bis 6 und E. Z. 35 bis 99; die Verseifungszahl ist also verhältnismäßig niedrig im Vergleich zu der des Kokosöls (etwa 250 bis 260). Dieser Unterschied ermöglicht es, ziemlich sichere Schlüsse darüber zu ziehen, ob der betreffende Rückstand kokosölhaltig ist oder nicht.

Als weitere Verfälschungsmittel, die auf den Philippinen hin und wieder Verwendung finden, werden von Bacon Terpentinöl, Alkohol und Petroleum genannt.

Das Terpentinöl wird zu diesem Zwecke schon über die Blüten gespritzt und dann mit ausdestilliert. Da Pinen ein normaler, wenn auch geringer Bestandteil des Öls ist, so ist der Nachweis einer solchen Verfälschung, wenn nicht größere Mengen von Terpentinöl genommen sind, kaum möglich. Das Vorhandensein von Terpenen im Ylang-Ylangöl scheint aber auch auf der Verwendung unreifer Blüten zu beruhen. In 100 ccm eines Öls, das aus sehr guten Blüten destilliert war, konnte Bacon nämlich Pinen oder andre Terpene nicht nachweisen, durch Destillation unreifer Blüten wurde dagegen ein Öl

---

[1]) Chem.-Ztg. **34** (1910), 857.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1897**, 8; April **1905**, 12; April **1915**, 11; Oktober **1916**, 11.

erhalten, dessen Geruch terpentin- und bananenähnlich war und das zweifellos Terpene enthielt. Ein zur Verfälschung von Ylang-Ylangöl bestimmtes Terpentinöl erwies sich als ein sorgfältig gereinigtes rechtsdrehendes Produkt, das mit einer Spur Pfefferminzöl versetzt war. Ein Zusatz von nennenswerten Mengen Terpentinöl verleiht dem Ylang-Ylangöl einen scharfen, herben Geruch, außerdem werden Dichte, Drehung und Brechungsindex erniedrigt. Wenn beim Fraktionieren von 100 ccm Öl bei 10 mm Druck mehr als 1 ccm unter 65° siedende Anteile erhalten werden, so kann man sicher einen Zusatz von Terpentinöl oder einem andern niedrig siedenden Körper annehmen. Der Pinennachweis wird dann in bekannter Weise durch das Nitrosochlorid ausgeführt.

Über den Nachweis von Alkohol und Petroleum siehe Bd. I, S. 789 und 791.

Physiologische Wirkung. P. Kettenhofen[1]) hat die Wirkungen des Ylang-Ylangs auf Mikroorganismen, auf farblose Blutzellen, auf Kaltblüter, auf Warmblüter, den Einfluß auf die Atemgröße und den Blutdruck und die Wirkung bei normaler und gesteigerter Reflexerregbarkeit untersucht und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen. Das Ylang-Ylangöl schädigt oder tötet Mikroorganismen und verhütet Fäulnis und Gärung infolge seiner lähmenden Einwirkung auf das Protoplasma der Fäulnis- und Verwesungsfermente. Farblosen Blutzellen gegenüber ist die Wirkung analog; die Zellen werden gelähmt und an der Auswanderung aus der Blutbahn gehindert, wodurch eine beginnende Eiterung unterdrückt wird. Im Organismus des Kaltblüters erzeugt Ylang-Ylangöl schon bei geringer Gabe eine allgemeine Lähmung, die bei gesteigerten Dosen zum Tode führt. Beim Warmblüter tritt zwar eine vorübergehende Herabsetzung der Funktionen ein, jedoch ohne erheblichen Schaden für den Organismus. Puls- und Atemfrequenz werden geringer, Atem und Blutdruck schwächer; die Tiere zeigen etwas apathisches Verhalten. Bei einer durch Krampfgifte gesteigerten Reflexerregbarkeit wird diese durch Gaben von Ylang-Ylangöl gemildert, und die Krämpfe werden aufgehoben. Wollte man diese Resultate auf den Menschen übertragen, so dürften nach Kettenhofen bei nicht allzu starken Gaben, abgesehen von den erwähnten, keine Symptome einer ernsteren Erkrankung hervorgerufen werden. Die normale Reflexerregbarkeit wird zunächst herabgesetzt und bei genügend hohen Gaben des Öls ganz aufgehoben.

Bei der Behandlung der Malaria könnte es als Ersatz für Chinin angewandt werden, wo dieses nicht vertragen wird oder aus bestimmten Gründen nicht gegeben werden kann.

Produktion und Handel. PHILIPPINEN. Wie aus den nachfolgenden Ausfuhrzahlen hervorgeht, ist die Gewinnung von Ylang-Ylangöl auf den Philippinen, infolge der Konkurrenz der neuen Produktionsstätten in den französischen Besitzungen, seit 1913 stark zurückgegangen.

---

[1]) Inaug.-Dissert. Bonn 1906.

Es wurden ausgeführt:

Jahr	Menge		Jahr	Menge	
1909 . . .	2812	kg netto[1]	1920 . . .	1878	kg brutto[2]
1910 . . .	1878		1921 . . .	1571	
1911 . . .	1684		1922 . . .	1440	
1912 . . .	2785		1923 . . .	1940	
1913 . . .	2172		1924 . . .	790	
1913 . . .	2504	kg brutto[2]	1925 . . .	805	

RÉUNION. Die Ausfuhr betrug[3]):

Jahr	Menge	Jahr	Menge
1911 . . .	1200 kg	1925 . . .	3500 kg
1912 . . .	2500 „	1926 . . .	2800 „
1923 . . .	2500 „	1927 . . .	3535 „
1924 . . .	3200 „		

MADAGASKAR (einschließlich Nossi-Bé und Comoren). Ausgeführt wurden[4]):

Jahr	Menge	Jahr	Menge
1911 . . .	2200 kg	1924 . . .	13200 kg
1912 . . .	3200 „	1925 . . .	12800 „
1923 . . .	11000 „	1926 . . .	16100 „

Über die Produktion oder den Export des Canangaöls aus Java gibt es keine amtlichen Ziffern, weshalb man auf Schätzungen angewiesen ist. So wird die Ausfuhr 1926 von C. Chalot[5]) mit 13562 kg angegeben, während sie von andrer Seite[6]) wohl richtiger mit etwa 10000 kg beziffert wird.

356. Öl von Monodora myristica.

Herkunft. Die von den Eingeborenen der Westküste Afrikas als Gewürz und Arznei geschätzten Samen von *Monodora myristica* Dunal, die dort „Owere Seeds"[7]) genannt werden, enthalten neben Fett ein ätherisches Öl, das bei der Destillation mit Wasserdampf in einer Ausbeute von 2 bis 7 % (meistens 5 bis 6 %) erhalten wird.

Eigenschaften. Gelbe, grüngelb fluoreszierende, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. d_{15° 0,851 bis 0,900; α_D — 44

[1]) Gibbs, Philippine Journ. of Sc. **10** (1915), A, 99.
[2]) Zander, Chem. Industrie **51** (1928), 450.
[3]) Derselbe, ebenda 731.
[4]) Derselbe, ebenda 702.
[5]) L'Agronomie coloniale **16** (1927), 105.
[6]) Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 17.
[7]) Bull. Imp. Inst. **13** (1915), 346.

bis —117°; n_D 1,47613 (1 Beobachtung); S. Z. 0,4 bis 1,4; E. Z. 1,9 bis 6,5; E. Z. nach Actlg. 35,5 bis 53; löslich in 3,5 bis 4 Vol. 90 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Das von freien Säuren und den in sehr geringer Menge vorhandenen Phenolen befreite Öl wurde von H. Thoms[1]) im Vakuum fraktioniert. Die Terpenfraktion ($d_{20°}$ 0,842) bestand in der Hauptmenge aus l-Limonen (Sdp. 74 bis 76° bei 16 mm; α_D —105,68°; Nitrosochlorid, Smp. 103 bis 105°). In der dritten Fraktion, die 20 % des Öls ausmachte, und die bei 110 bis 116° (bei 16 mm) siedete, konnte ein Körper $C_{10}H_{16}O$ nachgewiesen werden, der nach H. Thoms wahrscheinlich mit Myristicol[1]) identisch ist.

Schimmel & Co. wiesen Phellandren in dem Öl nach.

In einem Falle[2]) deutete der Smp. 114 bis 115° des Nitrits auf l-α-Phellandren, in einem anderen wurde der dem β-Phellandren zukommende Smp. 102° gefunden. Auch scheint etwas Cineol in dem Öl enthalten zu sein, denn mit Jodol trat Reaktion ein, es hatte sich aber nur so wenig Jodolcineol abgeschieden, daß es nicht möglich war, den Schmelzpunkt der Verbindung festzustellen.

357. Öl von Monodora grandiflora.

Aus den Samen der in Afrika wildwachsenden *Monodora grandiflora* (Autor ?) erhielt R. Leimbach[3]) bei der Destillation etwa 30 % Öl von folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8574, α_D —46°15′, S. Z. 3,9, V. Z. 7 bis 12. Löslich in 3,5 Vol. 90 %igen Alkohols. Es ist eine leicht bewegliche, hellgelb gefärbte Flüssigkeit, die nach Cymol riecht und einen anfangs aromatischen, später bitteren Geschmack hat.

In den niedrigst siedenden Fraktionen wurde l-Phellandren (Nitrosit, Smp. 108 bis 110°) nachgewiesen; außerdem kommt darin sehr wahrscheinlich Camphen in geringer Menge vor.

[1]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 14 (1904), 24. — Spätere Untersuchungen haben ergeben, daß das Myristicol des Muskatnußöls (siehe S. 599) kein einheitlicher Körper ist, sondern aus einem Gemisch dreier Alkohole besteht.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 65; **1924**, 60.

[3]) Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, Vandenhoeck & Ruprecht, S. 502.

In den Anteilen vom Sdp. 70 bis 85° (20 mm) wurde p-Cymol festgestellt und durch die Oxydation zu Oxyisopropylbenzoesäure charakterisiert. Die höchst siedenden Anteile des Öls enthalten Palmitinsäure und sehr wahrscheinlich etwas Carvacrol; den Hauptbestandteil bildet aber eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$, ein hellgelbes Öl vom Sdp. 130 bis 154° (30 mm) ($d_{15°}$ 0,9351; $\alpha_D -9° 14'$), das zum Teil den aromatischen Geruch des ätherischen Öls bedingt. Außerdem enthalten sie noch ein nicht näher charakterisiertes Sesquiterpen (Sdp. 260 bis 270°; $d_{15°}$ 0,9138; $\alpha_D +24°$; $n_{D16°}$ 1,50513) und einen festen Körper unbekannter Zusammensetzung vom Smp. 160 bis 163°.

358. Capeöl.

Popowia capea E. G. et A. Camus ist ein kriechender Strauch, der ausschließlich in den dichten Wäldern des östlichen Teils der Elfenbeinküste vorkommt.

Roure-Bertrand Fils[1]) gewannen bei der Destillation der Blätter 0,28 und 0,59 % eines grünlichgelben Öls von außerordentlich starkem, angenehmem, anfangs an Patchouli erinnerndem Geruch. Seine Eigenschaften waren: $d_{15°}$ 0,977 und 1,004, $\alpha_D +39° 38'$ und $+76° 56'$, S. Z. 0,7 und 2,8, V. Z. 109,2 und 166,1, V. Z. nach Actlg. 239,9. Es löste sich im gleichen Volumen 80 %igen Alkohols, auf Zusatz von mehr trat leichte Trübung ein.

Beim Acetylieren ging das Drehungsvermögen auf $+13° 48'$ zurück. Aus den Verseifungslaugen wurde eine sehr dicke, ölige Flüssigkeit gewonnen, die deutlich nach Zimtalkohol roch, aber nicht kristallisierte.

6 % des Öls vereinigten sich mit Bisulfit.

359. Öl von Xylopia frutescens.

Im Laboratorium des „Koloniaal Instituut“ [2]) zu Amsterdam wurde aus einem Handelsprodukt genannt *„Asthma koffie“*, das vermutlich aus den gemahlenen Früchten der Anonacee *Xylopia frutescens* Aubl., eines in Surinam vorkommenden Baumes, besteht, ein ätherisches Öl gewonnen. Es enthielt wahrscheinlich Cineol neben einer festen Verbindung.

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1911**, 43; Oktober **1913**, 3.
[2]) Koninklijke Vereeniging „Koloniaal Instituut“ Amsterdam, **1926**, S. 30.

Familie: MYRISTICACEAE.

360. Macis- und Muskatnußöl.

Oleum Macidis. Oleum Nucis Moschati. — Essence de Macis. Essence de Muscade. — Oil of Mace. Oil of Nutmeg.

Herkunft. Der bis zu 20 m hohe Muskatnußbaum *Myristica fragrans* Houtt. (*Myristica officinalis* L. fil.; *M. moschata* Thbg.; *M. aromatica* Lam.) ist auf den Molukken, insbesondere den Bandainseln sowie auf den Sundainseln, einheimisch und ist durch Kultur[1]) dort und in anderen Weltgegenden, z. B. in Brasilien und Westindien, weit verbreitet. Die von dem indischen Archipel kommenden Früchte sind die beliebtesten. Die Hauptstapelplätze für ihre Ausfuhr sind zurzeit Batavia und Singapore.

Zur Destillation werden meist beschädigte oder unansehnliche Muskatnüsse, die sich zum Gebrauch als Gewürz weniger eignen, verwendet. Die Ölausbeute beträgt 7 bis 16 %. Selten wird der als Macis oder Muskatblüte bekannte Samenmantel, aus dem man 4 bis 15 % Öl gewinnt, zur Destillation benutzt. Zwischen Muskatnuß- und Macisöl wird im Handel kein Unterschied gemacht.

Eigenschaften des Muskatnußöls. Muskatnußöl ist eine dünne, farblose, im Alter sich durch Sauerstoffaufnahme verdickende Flüssigkeit von charakteristischem Muskatgeruch und gewürzhaftem Geschmack. Das spezifische Gewicht fällt je nach der Beschaffenheit des Destillationsmaterials sehr verschieden aus und bewegt sich zwischen 0,865 und 0,925; α_D + 8 bis + 30°; $n_{D20°}$ 1,479 bis 1,488; S. Z. bis 3,0; E. Z. 2 bis 9; E. Z. nach Actlg. 25 bis 31; löslich in 0,5 bis 3 Vol. 90 %igen Alkohols. Bei der Destillation im Fraktionskölbchen gehen bis 180° ungefähr 60 % über. Gutes Öl hinterläßt beim Verdunsten auf dem Wasserbade nur einen ganz unbedeutenden Rückstand. Bei der Prüfung muß berücksichtigt werden, daß Muskatnußöl ziemlich langsam

[1]) Die Kultur der Muskatbäume auf Java beschreibt Gillavry in Rev. cult. coloniales 14 (1904), 342; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 62. — Vgl. auch M. Hermans, De Notemuskaatcultuur in Nederlandsch-Indië. Inauguraldissertation, Amsterdam 1926.

verdampft. Wie Schimmel & Co. an eigenen Destillaten beobachtet haben, sind bei Verwendung von 5 g Öl 12 bis 15 Stunden bis zur Gewichtskonstanz des Rückstandes, der dann 1 bis 1,5 % beträgt, notwendig.

Die Eigenschaften eines Öls, das de Jong[1]) aus frischen Muskatnüssen gewonnen hatte, waren folgende: $d_{26°}$ 0,940, $\alpha_{D26°}$ + 10° 20′, Siedeverhalten: 155 bis 175° 9,5 %, 175 bis 200° 3 %, 200 bis 250° 22 %, 250 bis 280° 27,0 %.

Eigenschaften des Macisöls. Macisöl ist in allen seinen Eigenschaften dem Muskatnußöl sehr ähnlich und nicht von ihm zu unterscheiden. Es ist fast farblos oder von gelblicher, später rötlichgelber Farbe; es hat einen angenehmen, kräftigen Macisgeruch, der bei alten Ölen unangenehm und terpentinartig wird, und einen anfangs milden, später scharfen, aromatischen Geschmack. d_{15} 0,890 bis 0,930; α_D + 10 bis + 22°. Das Öl ist in 2 bis 3 Vol. 90 %igen Alkohols klar löslich.

Ein von de Jong[1]) aus frischer Muskatblüte destilliertes Öl verhielt sich wie folgt: $d_{26°}$ 0,942, $\alpha_{D26°}$ + 7°, beim Sieden gingen 30,5 % zwischen 155 und 180° über, 15 % zwischen 180 und 200°, 20 % zwischen 200 und 250° und 27,5 % zwischen 250 und 285°.

Bei Ölen, die aus Muskatnuß oder Macis mit überhitztem Wasserdampf destilliert wurden, fanden P. van der Wielen und M. Hermans[2]) folgende Grenzzahlen: $d_{40°}^{15°}$ 0,8550 und 0,9718, $\alpha_{D15°}$ + 3° 52′ und + 25° 48′, $n_{D20°}$ 1,4780 und 1,5149, löslich in 5 und 10 Vol. ca. 85 %igen Alkohols (d 0,8475). Im Durchschnitt waren die Dichte und die Refraktion der Macisöle von *Myristica fragrans* höher, die optische Drehung niedriger als die entsprechenden Werte der Öle, die aus den Nüssen destilliert wurden.

Zusammensetzung. Da wegen der großen Ähnlichkeit von Macis- und Muskatnusöl im Handel kein Unterschied zwischen beiden gemacht wird und sich infolgedessen der wahre Ursprung der einzelnen zu den Untersuchungen verwandten Öle jetzt nicht mehr feststellen läßt, so ist es zweckmäßiger, Macis- und Muskatnußöl zusammen zu besprechen, was unbedenklich geschehen kann, da sich eine Verschiedenheit in ihrer Zusammensetzung bis jetzt nicht ergeben hat[3]).

[1]) Teysmannia, 1907, Nr. 8; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 91.

[2]) Festschrift für A. Tschirch, Leipzig 1926, S. 328.

[3]) K. T. Koller erklärt beide Öle für identisch (N. Jahrb. Pharm. 23 [1864], 136; Vierteljahrsschr. f. Pharm. 13, 507; Jahresb. f. Chem. 1864, 536).

Obwohl über diese Öle zahlreiche ältere Untersuchungen[1]) vorliegen, so ist erst durch die Forschungen der neueren und neusten Zeit, besonders durch O. Wallach[2]), F. W. Semmler[3]), H. Thoms[4]), F. B. Power und A. H. Salway[5]), Schimmel & Co.[6]) Klarheit über ihre Zusammensetzung erhalten worden.

Die Bestandteile des Öls sind, nach ihren Siedepunkten geordnet, folgende:

1. α-Pinen. Das Terpen wurde von Wallach[2]) in der niedrigst siedenden Fraktion gefunden (Nitrolbenzylamin, Smp. 123°). Es ist als fast inaktives Gemenge von d- und l-α-Pinen vorhanden. Schacht hatte das Pinen, das er „Macen" nannte, schon 1862 isoliert und daraus die feste Chlorwasserstoffverbindung (Pinenchlorhydrat) dargestellt.

2. Camphen wurde zuerst von Power und Salway durch Überführung in Isoborneol (Smp. 207 bis 212°; Phenylurethan, Smp. 138°) nachgewiesen.

3. β-Pinen ist nur in geringer Menge vorhanden (Nopinsäure, Smp. 126 bis 128°)[6]).

4. Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124 bis 125°)[2])[5])[6]).

5. p-Cymol. Wright hatte Cymol mit Hilfe von konz. Schwefelsäure nachgewiesen. Da dies Verfahren bei Gegenwart von Terpenen unzulässig ist, war der Beweis für Cymol erst durch die von Schimmel & Co.[6]) erfolgte Darstellung der p-Oxyisopropylbenzoesäure (Smp. 155 bis 156°) aus der unvorbehandelten Fraktion geliefert.

[1]) John, Chemische Schriften 6 (1821), 61; Journ. f. Chem. u. Phys. von Schweigger u. Meinecke 33 (1821), 250, — G. J. Mulder, Journ. f. prakt. Chem. 17 (1839), 102 und Liebigs Annalen 31 (1839), 71. — C. Schacht, Arch. der Pharm. 162 (1862), 106. — J. Cloëz, Compt. rend. 58 (1864), 133. — J. H. Gladstone, Journ. chem. Soc. 25 (1872), 1; Jahresber. f. Chem. 1872, 816. — C. R. A. Wright, Journ. chem. Soc. 26 (1873), 549; Jahresber. f. Chem. 1873, 369. — Pharmaceutical Journ. III. 4 (1873), 311.

[2]) Liebigs Annalen 227 (1885), 288; 252 (1889), 105.

[3]) Berl. Berichte 23 (1890), 1803; 24 (1891), 3818.

[4]) Ebenda 36 (1903), 3446.

[5]) Journ. chem. Soc. 91 (1907), 2037. Das Öl, das P. u. S. in Händen hatten, war speziell zu dieser Untersuchung aus ungekalkten Ceylon-Muskatnüssen destilliert worden und hatte die Eigenschaften: d_{15° 0,8690, $\alpha_D + 38° 4'$, S. Z. 0,81, E. Z. 315, löslich in 3 Teilen 90 %igen Alkohols.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 75.

6. d-Linalool (Oxydation zu Citral, α-Citrylnaphthocinchoninsäure, Smp. 200°)[1]).

7. Terpinenol-4. Der in der Fraktion 205 bis 215° vorkommende Alkohol gibt beim Erwärmen mit konz. Ameisensäure Terpinen (Dihydrochlorid, Smp. 50 bis 52°) und durch Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung ein Glycerin vom Smp. 112 bis 115°, das beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Wasserabspaltung p-Cymol und Carvenon liefert, womit der ursprüngliche Alkohol als Terpinenol-4 (s. Bd. I, S. 462) identifiziert ist[2]). Mit diesem Befunde stimmt auch eine Beobachtung von Power und Salway überein, die bei der Oxydation entsprechender Anteile mit Chromsäuremischung ein Diketon erhalten haben, dessen Dioxim bei 140° schmolz. Das auf diese Weise aus Terpinenol-4 entstehende Diketon ist identisch mit ω-Dimethylacetonylaceton, das Wallach[3]) bei der weiteren Oxydation des oben erwähnten Glycerins aus Terpinenol-4 über die α,α′-Dioxy-α-methyl-α′-isopropyladipinsäure erhalten hat, und dessen Dioxim bei 137° schmilzt.

8. Borneol. In den unter 7 erwähnten Oxydationslaugen der von 205 bis 215° siedenden Anteile fanden Power und Salway Campher (Semicarbazon, Smp. 238°), dessen Entstehung wahrscheinlich auf ursprünglich vorhandenes Borneol zurückzuführen ist.

9. α-Terpineol (Dipentendijodhydrat, Smp. 80°; Oxydation zum Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$, Smp. 62 bis 63°)[1]).

Es steht nunmehr fest, daß der von Wright[4]) als Myristicol beschriebene Alkohol vom Sdp. 212 bzw. 212 bis 218° ein Gemenge von α-Terpineol, Borneol und Terpinenol-4 gewesen ist.

10. Geraniol[1]) (Diphenylurethan, Smp. 81 bis 82°).

11. Safrol[1]) (Oxydation zu Piperonal, Smp. 34 bis 35°).

12. Ein nach Citral riechender, nur durch seine bei 248° schmelzende β-Naphthocinchoninsäure gekennzeichneter Aldehyd.

[1]) Anm. 5, S. 598.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 75.

[3]) Terpene und Campher, Leipzig 1909, S. 486. Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 186.

[4]) *Loc. cit.*

13. Myristicin[1]), $C_{11}H_{12}O_3$, 4-Allyl-6-methoxy-1,2-methylendioxybenzol, ist in den höchstsiedenden Anteilen des Öls enthalten. Der Körper, dem nach Wright[2]) die Formel $C_{10}H_{18}O_2$ zukommen sollte, und der von Semmler[3]) ursprünglich als ein Butenylderivat $C_{12}H_{14}O_3$ angesprochen worden war, hat nach Thoms[4]) die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_3$. Die Konstitutionsformel, die Eigenschaften und Derivate dieses Phenoläthers finden sich in Bd. I, S. 616.

In den Verseifungslaugen des Öls sind folgende Säuren aufgefunden worden:

14. Ameisensäure (Ba-Salz)[2]).

15. Essigsäure (Ba-Salz)[2]).

16. Buttersäure[2]).

17. Caprylsäure (n-Octylsäure) (Ag-Salz)[2]).

18. Eine nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Monocarbonsäure $C_{12}H_{17}OCO_2H$, Smp. 84 bis 85°[2]).

19. Myristinsäure, Smp. 54°, findet sich, frei und verestert, je nach der Dauer der Destillation bald mehr, bald weniger in dem Öle und scheidet sich unter Umständen kristallinisch ab[1]) oder bleibt beim Verdunsten des Öls zurück.

Von Phenolen fanden Power und Salway:

20. Eugenol (Benzoat, Smp. 69°; Diphenylurethan, Smp. 107 bis 108°).

21. Isoeugenol (Benzoat, Smp. 105°).

Was die quantitative Zusammensetzung anlangt, so geben Power und Salway bei dem von ihnen untersuchten Muskatnußöl folgende Mengenverhältnisse an:

Eugenol und Isoeugenol (ca. 0,2 %), d-Pinen und d-Camphen (ca. 80 %), Dipenten (ca. 8 %), d-Linalool, d-Borneol, dl-Terpineol und Geraniol (ca. 6 %), geringe Mengen eines neuen Alkohols (Terpinenol-4), Spuren eines citralähnlichen Aldehyds, Safrol (ca. 0,6 %), Myristicin (ca. 4 %),

---

[1]) Es ist nicht zu verwechseln mit dem „Myristicin" genannten Stearopten von John und von Mulder, das bisweilen aus alten Ölen auskristallisiert, und das, wie Flückiger (Pharmaceutical Journ. III. 5 [1874], 136) nachwies, aus Myristinsäure besteht.

[2]) Anm. 5, S. 598.

[3]) Berl. Berichte **23** (1890), 1803; **24** (1891), 3818.

[4]) Ebenda **36** (1903), 3446.

Myristinsäure frei (ca. 0,3 %) und in geringer Menge als Ester, ferner verestert kleine Mengen von Ameisen-, Essig-, Butter-, Octyl- und einer neuen Monocarbonsäure $C_{13}H_{18}O_3$.

Diese Zahlen können natürlich, wie auch Power und Salway selbst betonen, keinen Anspruch auf allgemeine Gültigkeit machen, da sie je nach der Beschaffenheit des verwendeten Materials beträchtlichen Schwankungen unterworfen sind. Aus dem sehr niedrigen spezifischen Gewicht und der ausnahmsweise starken Drehung des von den Genannten untersuchten Öls ist zu entnehmen, daß sie ein ganz besonders terpenreiches Öl verarbeitet haben; bei vielen Muskatnußölen dürfte der Gehalt an sauerstoffhaltigen Bestandteilen größer sein, als oben angegeben ist.

Physiologische Wirkung. Nach Genuß größerer Mengen von Muskatnüssen sind mehrfach toxische Wirkungen[1]) beobachtet worden, die nach Versuchen von Power und Salway[2]) zweifellos auf das ätherische Öl und besonders auf das Myristicin zurückzuführen sind, dessen Giftigkeit bereits früher von F. Jürß[3]) experimentell nachgewiesen worden war.

Statistisches. Die durchschnittliche Jahresausfuhr aus Niederländisch-Indien in der Zeit von 1874 bis 1923 betrug nach A. H. W. M. Hermans[4]) an Muskatnüssen 2016000 kg und an Muskatblüte 432000 kg.

Auch aus Britisch-Westindien kommen beträchtliche Mengen dieser Gewürze. Es wurden ausgeführt aus Grenada[5]) 1913 740000 kg Muskatnüsse und 120000 kg Muskatblüte und im Jahre 1926 1150000 kg Muskatnüsse und 180000 kg Muskatblüte.

361. Öl von Myristica succedanea.

Die Muskatnüsse der niederländisch-indischen Insel Ternate stammen teils von *Myristica fragrans,* teils von *M. succedanea* ab. Die ätherischen Öle von Samenmantel und Nüssen dieser

[1]) Vgl. Schweiz. Apotheker-Ztg. 55 (1917), 621. — Apotheker-Ztg. 33 (1918), 80.

[2]) Chemical examination and physiological action of nutmeg. Americ. Journ. Pharm 80. (1908), 563.

[3]) Über Myristicin und einige ihm nahestehende Substanzen. Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 157.

[4]) Anm. 1, S. 596.

[5]) Zander, Chem. Industrie **51** (1928), 649.

Art sind von P. van der Wielen und M. Hermans[1]) durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf dargestellt worden.

	Ausbeute %	$d_{4^\circ}^{15^\circ}$	α_{D15°	n_{D20°
Nußöl	4,921	0,9227	+31° 14′	1,4901
Macisöl . . .	6,956	0,9227	+26° 2′	1,4936

362. Öl von Myristica argentea.

Myristica argentea Warb. in Neu-Guinea liefert die Lange Muskat- oder Papuanuß, die aus dem Hafen Fak-Fak ausgeführt wird. Das ätherische Öl ist von van der Wielen und Hermans[1]) in derselben Weise gewonnen, wie das von *M. succedanea.*

	Ausbeute %	$d_{4^\circ}^{15^\circ}$	α_{D15°	n_{D20°
Nußöl	1,624	0,9126	+14° 52′	1,4848
Macisöl . . .	6,956	0,9272	+26° 2′	1,4936

Beide Öle besitzen einen an Sassafras erinnernden Geruch.

363. Muskatrindenöl.

Aus der Rinde des Muskatbaumes, *Myristica fragrans* Houtt., ist in Buitenzorg[2]) in einer Ausbeute von 0,14 % ein Öl destilliert worden von der Dichte 0,871 (26°) und der Drehung — 12° 14′ im 10 cm-Rohr. V. Z. 14; E. Z. nach Actlg. 37,5. Es enthält keine Aldehyde.

364. Muskatblätteröl.

Das Öl der Blätter von *Myristica fragrans* Houtt. (d_{27° 0,861 bis 0,863) siedet hauptsächlich bei 165°[3]) und enthält nach P. van Romburgh[4]) α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 108°).

365. Öl von Myristica otaba.

Die Früchte von *Myristica otaba* Heim., einem in den Gebirgen von Columbia in 5000 Fuß Höhe wachsenden Baume, wurden vom Imperial Institute[5]) in London untersucht. Bei der Dampfdestillation lieferten die Muskatnüssen ähnelnden Samen

---

[1]) Festschrift für A. Tschirch, Leipzig 1926, S. 328.

[2]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1909**, 64; **1910**, 49.

[3]) Verslag 's Lands plantentuin, Buitenzorg 1895, S. 38.

[4]) Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam **1900**, 446.

[5]) Bull. Imp. Inst. **18** (1920), 168.

7,2 % eines farblosen Öls mit folgenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,894, $\alpha_D + 79,44°$, n_D 1,502, S. Z. 13,6, E. Z. 0, E. Z. nach Actlg. 20,0; löslich in 16 Vol. 90 %igen Alkohols.

Auch W. F. Baughman, G. S. Jamieson und D. H. Brauns[1]) veröffentlichten eine Untersuchung von Otababutter, die ebenfalls aus Columbia stammte. In dem Fett waren bis zu 9,3 % eines schwach gelben, ätherischen Öls ($d_{20°}$ 0,89067; $\alpha_D - 32°$; $n_{D20°}$ 1,4180) vorhanden. Aus 90 g des Öls wurden bei der Destillation folgende Fraktionen erhalten: 1. 126 bis 129° (13 mm), 16,1 g, 2. 134 bis 137° (15 mm, derselbe Druck gilt für alle übrigen Fraktionen), 31,7 g, 3. 138 bis 142°, 10,6 g, 4. 142 bis 147°, 8,4 g, 5. 147 bis 175°, 3,0 g, 6. 176 bis 190°, 2 g; der Rückstand (18,0 g) wurde beim Stehen kristallinisch. Das Molekulargewicht der zweiten Fraktion war 204 und stimmte mit dem eines Sesquiterpens $C_{15}H_{24}$ überein. Alle Fraktionen gaben die Farbreaktion für Cadinen mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure. Deshalb nehmen die Autoren an, daß ätherisches Otabaöl zum großen Teil aus Sesquiterpenen besteht.

Familie: MONIMIACEAE.

366. Boldoblätteröl.

Herkunft. Trockne Boldoblätter von dem in Chile einheimischen, wohlriechenden Baume *Peumus boldus* Mol.[2]) geben bei der Destillation etwa 2 bis 2,6 % eines nach Cymol, Cineol und Ascaridol riechenden Öls.

Eigenschaften. $d_{15°}$ 0,915 bis 0,9567; $\alpha_D - 1° 40'$ bis $+ 2°$; $n_{D20°}$ 1,47916 bis 1,47928; S. Z. 1,8 bis 2,4; E. Z. 11,2 bis 14,9; löslich in 5,5 bis 9 Vol. 70 %igen Alkohols, manchmal mit geringer Trübung infolge Paraffinabscheidung.

Zusammensetzung. Schimmel & Co.[3]) wiesen in dem Öl nach: p-Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 154 bis 156°; p-Isopropenylbenzoesäure, Smp. 253 bis 255°), Cineol (Jodol-

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. 43 (1921), 200.

[2]) Die echten Boldoblätter werden oft mit denen von *Cryptocarya peumus* Nees verwechselt. F. W. Neger, Pharm. Zentralh. 42 (1901), 461.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 43; Oktober 1907, 16.

verbindung, Smp. 119 bis 120°) und Ascaridol, $C_{10}H_{16}O_2$. Über die Eigenschaften und die Konstitution dieses Körpers siehe Bd. I, S. 666. Cymol und Cineol machten ungefähr 30 %, Ascaridol 40 bis 45 % des Öls aus; daneben sind vorhanden ein um 170° siedendes, nicht näher gekennzeichnetes Terpen und Spuren eines Phenols, das in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine schmutziggrüne Färbung gibt. Ein anderes, ebenfalls von Schimmel & Co.[1]) hergestelltes Öl enthielt keine nachweisbare Menge dieses Phenols, während Roure-Bertrand Fils[2]) in einem dritten Öl 10 % in 3 %iger Natronlauge lösliche Bestandteile feststellten.

Ferner wurden von derselben Firma aus dem Destillationswasser von 40 kg Blättern durch Ausschütteln mit Petroläther 20 g eines Öls gewonnen, das dunkler war und ganz anders roch als das direkt gewonnene Produkt. Es hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9323, $\alpha \pm 0$, S. Z. 3,73, E. Z. 22,40, E. Z. nach Actlg. 142,18. Die hohe Acetylierungszahl wird nach Ansicht der Autoren durch Zersetzungsprodukte des Ascaridols bedingt. Das acetylierte Öl roch deutlich nach Terpinylacetat. Mittels 5 %iger Natronlösung wurden 15 % Phenole aus dem Öl gewonnen, die mit Eisenchlorid eine grüne Farbe gaben und nach Carvacrol rochen.

Von ganz anderen Eigenschaften, andrer Zusammensetzung und deshalb wohl auch von andrer Herkunft war ein Öl, das von E. Tardy[3]) hergestellt und untersucht worden ist. Ausbeute fast 2 %. d 0,876; $\alpha_D - 6° 30'$. Die Bestandteile dieses Öls waren: α-Pinen (Chlorhydrat, Smp. 125°), Dipenten (Dichlorhydrat, Smp. 50°), Terpineol, Cuminaldehyd, Eugenol, Sesquiterpene und Essigsäureester.

367. Öl der Blätter von Laurelia aromatica.

Die stark riechenden Blätter des in Chile „Laurel" genannten Baumes *Laurelia aromatica* Juss.[4]) (*Laurelia sempervirens* Tul.) werden in seiner Heimat als Küchengewürz verwendet. Wahr-

[1]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. 1928, 7.

[2]) Bull. Roure-Bertrand Fils April 1921, 14.

[3]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. 19 (1904), 132.

[4]) Nach dem *Index Kewensis* sind *L. aromatica* Juss. und *L. serrata* Bert. (siehe das nächstfolgende Öl) als synonym zu betrachten, während K. Reiche in seinen Grundzügen der Pflanzenverbreitung in Chile (Bd. VIII der Pflanzengeographischen Monographien) für eine strenge Scheidung eintritt. Es heißt dort auf S. 78: „Die beiden wohl getrennt zu haltenden Arten

scheinlich stammte von dieser Pflanze ein Öl, das Schimmel & Co.[1]) i. J. 1889 unter der Bezeichnung *„Esencia de Hojas de Laurel“* aus Süd-Chile zugeschickt worden war. Seine Eigenschaften waren: d_{15° 1,063, Sdp. 185 bis 236°; die Hauptmenge ging von 230 bis 236° über, wurde im Kältegemisch fest und bestand größtenteils aus Safrol.

368. Öl von Laurelia serrata.

Schimmel & Co.[2]) untersuchten je eine kleine Probe von Blätter- und Rindenöl von *Laurelia serrata* Bert.[3]), die ihnen von Herrn Professor Dr. Fester aus Santa Fé (Argentinien) übergeben worden war. Die Stammpflanze ist ein in Chile in großen Beständen vorkommender Waldbaum, der dort den Namen *Huahuan* führt. Die Öle waren in Argentinien in der Nähe der chilenischen Grenze gewonnen und verhielten sich folgendermaßen:

BLÄTTERÖL. Es war von bräunlichgelber Farbe und anfangs etwas corianderartigem, später safroligem Geruch. d_{15° 0,9469; α_D — 11° 25′; n_{D20° 1,48731; S. Z. 0,8; E. Z. 8,4; löslich in 2 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung war schwach opal.

RINDENÖL. Das grün gefärbte Öl roch ausgesprochen nach Safrol. d_{15° 1,0426; α_D — 2° 5′; n_{D20° 1,52482; S. Z. 0; E. Z. 6,5. Zur Lösung des Öls reichten 10 Vol. 80 %igen Alkohols noch nicht völlig aus, dagegen löste es sich klar in 0,5 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols.

Der charakteristische Bestandteil beider Öle war Safrol, von dem das Rindenöl aber bedeutend mehr enthielt als das Blätteröl. Dies ergab sich einerseits aus dem höheren spezifischen Gewicht, dann aber auch daraus, daß es bei — 2,7° erstarrte, während das Blätteröl noch bei — 20° flüssig blieb.

von Laurelia (*L. aromatica,* der Laurel, und *L. serrata,* der Huahuan) sind Waldbäume, von denen der erstere zwischen 34½ und 35° südl. Breite die Nordgrenze, der letztere etwa um den 42.° die Südgrenze des chilenischen Areals der Gattung erreicht.“

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1890, 49.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. 1927, 60.

[3]) Siehe Anm. 4 auf S. 604.

369. Atherospermaöl.

Die Rinde von *Atherosperma moschatum* Lab. gibt bei der Destillation 1 % ätherisches Öl[1]). Wegen seines sassafrasähnlichen Geruchs führt der Baum auch den Namen Sassafras von Victoria oder „Australian Sassafras". Nach J. H. Gladstone[2]) hat das Öl eine gelbbraune Farbe und das spezifische Gewicht 1,0386 bei 20°; opt. Drehung in einem 10 Zoll langen Rohr + 7°. Es fängt bei 221° an zu sieden und destilliert bei 224° fast vollständig über. Das Öl enthält wahrscheinlich Safrol[3]).

Die Blätter derselben Pflanze sind von M. E. Scott[4]) einige Tage nach dem Sammeln destilliert worden und lieferten 1,7 bis 2,65 % Öl. Die zuerst übergehenden Anteile (etwa 30 %) waren leichter, der Rest war schwerer als Wasser. Das gelbliche Rohprodukt roch deutlich nach Sassafras und hatte die Eigenschaften: d 1,027, $[\alpha]_D + 7,5°$, n_D 1,5211. Von Bestandteilen wurden ermittelt: 15 bis 20 % α-Pinen (Sdp. 157 bis 158°; Hydrochlorid, Smp. 130°; Nitrosochlorid, Smp. 103°), 15 bis 20 % d-Campher (Smp. 174,5 bis 176°; $[\alpha]_D + 40,66°$), 50 bis 60 % Methyleugenol (Sdp. 251,7° bei 755 mm; Bromderivat, Smp. etwa 75°) und 5 bis 10 % Safrol (Smp. 8 bis 12°; Sdp. 233°).

370. Öl von Citrosma oligandra.

Der wegen seines unangenehmen Geruchs in Brasilien „*Negra Mina*", „*Catinga de negra*" oder „*Catingueira*" genannte Baum *Citrosma oligandra* Jul. (*Siparuna obovata* A. DC.) hat bockartig riechende Blätter, die bei der Destillation 0,54 % ätherisches Öl geben. Es ist hellgelb, grünlich schillernd und hat einen dem Bergamottöl entfernt ähnlichen Geruch. Spez. Gewicht 0,899[5]).

[1]) J. H. Maiden, Useful native plants of Australia. London and Sydney 1889, S. 254.

[2]) Journ. chem. Soc. 17 (1864), 5; Jahresb. f. Chem. 1863, 545. — Chem. News 24 (1871), 283.

[3]) Flückiger, Pharmaceutical Journ. III 17 (1887), 989.

[4]) Journ. chem. Soc. 101 (1912), 1612.

[5]) Th. Peckolt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 6 (1896), 93.

371. Öl von Citrosma cujabana.

Citrosma cujabana Mart. (*Siparuna cujabana* A. DC.) heißt in Brasilien „*Limoeiro domato*" und „*Limoeiro bravo*" oder wilder Limonenbaum. Die frischen Blätter geben 0,18, die frischen Zweige 0,07, die frische Rinde 0,22 % ätherisches Öl. Dieses ist dünnflüssig, von angenehmem, einer Mischung von Bergamott- und Citronenöl ähnlichem Geruch. Spez. Gewicht 0,894[1]).

372. Öl von Citrosma apiosyce.

Citrosma apiosyce Mart. (*Siparuna apiosyce* A. DC.) wird in Brasilien entweder „*Limoeiro bravo*" oder „*Cidreira Melisse*" oder „*Café bravo*", wilder Kaffeebaum, genannt. Alle Teile des Strauches, besonders die Blätter und unreifen Früchte, riechen stark nach Melisse oder Citrone. Aus den frischen Blättern erhielt Peckolt 0,14 und aus den Zweigen 0,06 % ätherisches Öl[1]).

373. Öl von Doryphora sassafras.

Doryphora sassafras Endl., eine in Neusüdwales unter dem Namen Sassafrasbaum wohlbekannte Monimiacee, wächst dort zwischen dem Unterholz auf dem guten Boden der Flußtäler vom südlichen Queensland bis fast zur Grenze von Victoria. Der Baum erreicht eine Höhe von 50 bis 80 Fuß. Beim Reiben geben die Blätter den charakteristischen Sassafrasgeruch. Durch Dampfdestillation der teils in Monga, teils in Currowan gesammelten Blätter dieses Baumes erhielt A. R. Penfold[2]) 0,1 bis 1,05 % tiefgelber bis dunkelbrauner, angenehm nach Sassafras riechender Öle mit folgenden Konstanten: d_{15° 1,013 bis 1,0268, $\alpha + 16{,}02^\circ$ bis $+ 28{,}2^\circ$, n_{D20° 1,4998 bis 1,5126, E. Z. 4,6 bis 5,95, E. Z. nach Actlg. 30,62 bis 48,76; löslich in 1,3 bis 9 Vol. 70 %igen Alkohols.

In den niedrigst siedenden Anteilen des Öls ist d-α-Pinen enthalten. Aus der zwischen 200 und 219° (762 mm) siedenden Fraktion wurden durch Abkühlen über 40 g fester Campher (Smp. 176°; Sdp. 207° [760 mm]; $[\alpha]_{D20^\circ} + 42^\circ$; Oxim [Smp. 118 bis 119°]) erhalten. Aus den rückständigen, zwischen 104 und

[1]) Th. Peckolt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 6 (1896), 93.
[2]) Perfum. Record 13 (1922), 273.

120° (10 mm) siedenden Fraktionen wurden durch wiederholtes starkes Abkühlen 250 ccm reines Safrol gewonnen (Smp. + 11°; Sdp. 109 bis 110° [10 mm]; $d_{15°}$ 1,103; α + 0,30°; $n_{D20°}$ 1,5375). Die Identität wurde ferner durch Darstellung von Piperonylsäure und Heliotropin bewiesen. Die von Safrol befreiten Flüssigkeiten bestanden aus einem Gemisch von Sesquiterpenen (Sdp. 121 bis 145° [10 mm]). Bei der Behandlung des Rohöls mit 3- bis 5 %iger Natronlauge erhielt Penfold 1,25 % Eugenol ($d_{15°}$ 1,07; $n_{D20°}$ 1,542; mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung blaue Färbung; Benzoylderivat, Smp. 69 bis 70°). Ferner wurden geringe Mengen von Heliotropin nachgewiesen. Demnach enthielt das aus Monga stammende Öl 60 bis 65 % Safrol, 10 bis 15 % Campher, 10 % d-α-Pinen, 10 % Sesquiterpene und 1 % Eugenol.

In einem von Blättern aus Currowan destillierten Öl, das leichter als Wasser war (d 0,9809), wies Penfold in ähnlicher Weise nach: 30 % Safrol, 30 % Campher, 10 % d-α-Pinen, 26 % Eugenolmethyläther (Veratrumsäure, Smp. 178 bis 179°), Sesquiterpene, Alkohole und 3,5 % Eugenol.

374. Öl von Daphnandra aromatica.

Aus der Rinde von *Daphnandra aromatica* F. M. Bailey, einer in Queensland vorkommenden Monimiacee, gewannen T. G. H. Jones und F. Smith[1]) durch Wasserdampfdestillation 0,3 % eines dunkelgelben, nach Safrol riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 1,077, α_D — 1,9°, n 1,525, S. Z. 0, E. Z. 0, E. Z. nach Actlg. 0. Die letzte Fraktion (95 % des Öls) bestand aus fast reinem Safrol (Piperonylsäure).

Die lufttrockenen Blätter derselben Pflanze lieferten bei der Dampfdestillation etwa 0,5 % eines hellgelben, angenehm riechenden Öls mit den Konstanten: $d_{15°}$ 0,9181, α + 33,7°, n 1,489, E. Z. 20. Das Öl enthielt ungefähr 5 bis 10 % d-Pinen, 20 bis 25 % d-α-Phellandren, 10 bis 15 % Cineol, 30 bis 40 % Sesquiterpen, 5 bis 10 % Sesquiterpenalkohol und kleine Mengen von phenol- und esterartigen Bestandteilen[2]).

[1]) Proceed. Royal Soc. of Queensland Bd. 35. Nach Perfum. Record 16 (1925), 178.

[2]) Genauere Angaben fehlen in dem Referat.

375. Paracotorindenöl.

Herkunft. Als Paracotorinde ist die aus Bolivien stammende Rinde einer unbekannten Monimiacee im Handel[1]). Das als Nebenprodukt bei der Cotoindarstellung gewonnene Öl ist zuerst von J. Jobst und O. Hesse[2]), später von O. Wallach und T. Rheindorff[3]) untersucht worden.

Eigenschaften. Paracotorindenöl ist eine leicht bewegliche, farblose, äußerst angenehm riechende Flüssigkeit. Spez. Gewicht 0,9275; α_D —2,12°[2]).

Zusammensetzung. 1. Die Fraktion vom Sdp. 160° (d 0,8727; $[\alpha]_D$ + 9,34°) ist nach Jobst und Hesse ein Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$, der α-Paracoten genannt wurde.

2. Fraktion vom Sdp. 170 bis 172° (d 0,8846; $[\alpha]_D$ — 0,63°). Die Analyse dieses als β-Paracoten bezeichneten Kohlenwasserstoffs stimmte auf die Formel $C_{11}H_{18}$.

Diese beiden Fraktionen, die augenscheinlich aus nicht ganz reinen Terpenen bestanden, fehlten in dem von Wallach und Rheindorff untersuchten Öle fast ganz.

3. Die Hauptmenge des Paracotorindenöls besteht aus linksdrehendem Cadinen[3]) (Dibromhydrat, Smp. 121°; Dichlorhydrat, Smp. 118°).

4. Das nach dem Einleiten von Bromwasserstoff und Entfernen der kristallinischen Verbindung übrigbleibende Öl enthält Methyleugenol (Bromid, Smp. 78°; Veratrumsäure, Smp. 179 bis 180°).

Nach Wallach sind die von Jobst und Hesse im Paracotorindenöl angenommenen drei Verbindungen α-, β- und γ-Paracotol, denen die Formeln $C_{15}H_{24}O$ und $C_{28}H_{24}O_2$ zugeschrieben werden, keine einheitlichen Körper, sondern wesentlich Gemenge von linksdrehendem Sesquiterpen und inaktivem Methyleugenol.

[1]) Möller (Anatomie der Baumrinden) ist der Ansicht, daß es die Rinde einer Monimiacee sei, während Vogl (Kommentar zur österreich. Pharmakopöe) glaubt, daß sie von einer Lauracee abstamme. Die Frage nach der Abstammung der verschiedenen als Coto oder Paracoto bezeichneten Rinden ist noch nicht endgültig geklärt. Vgl. E. Gilg u. W. Brandt, Lehrbuch der Pharmakognosie. Berlin 1922, III. Aufl. S. 137.

[2]) Liebigs Annalen **199** (1879), 75.

[3]) Ebenda **271** (1892), 300.

Bezüglich des α-Paracotols ist allerdings die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß in diesem ein natürlich vorkommendes Hydrat des Cadinens zu suchen ist. Die Formel der Verbindung wäre dann aber nicht $C_{15}H_{24}O$, sondern $C_{15}H_{26}O$ zu schreiben.

Familie: *LAURACEAE.*

376. Cotorindenöl.

Nach Rusby[1]) ist die Stammpflanze der echten Cotorinde eine bisher in der Literatur unbekannte Lauracee, die er *Nectandra coto* nannte. In Bolivien ist diese Pflanze unter dem Namen „*Coto piquiante*" bekannt. Einer Untersuchung von Harvey A. Seil zufolge enthielt die echte Cotorinde 1,89 % ätherisches Öl. — Die in Bolivia „*Coto ordinario*" genannte Stammpflanze einer falschen Cotorinde gehört nach Rusby ebenfalls einer neuen Lauraceen-Art an; der Verfasser bezeichnet sie als *Ocotea pseudo-coto.*

Eine Rinde, die, ebenso wie die echte Cotorinde, aus Bolivien kommt und als neue Cotorinde[2]) bezeichnet wird, und deren Abstammung unbekannt ist, enthält nach O. Hesse[3]) Benzoesäuremethylester. Der angenehme Geruch der Rinde wird durch diesen Ester bedingt.

377. Ceylon-Zimtöl.

Oleum Cinnamomi Zeylanici. — Essence de Cannelle de Ceylan. — Oil of Cinnamon.

Herkunft. Die zur Familie der *Lauraceae* gehörende Gattung *Cinnamomum* besteht aus immergrünen, aromatischen Bäumen oder Sträuchern und weist verschiedene Arten auf, die viel benutzte ätherische Öle liefern. Der Ceylon-Zimtstrauch, *Cinnamomum zeylanicum* Breyne, enthält in seinen oberirdischen wie unterirdischen Teilen flüchtiges Öl. Während beim Cassiazimtstrauch, *Cinnamomum Cassia* Blume, die aus den einzelnen Teilen der Pflanze gewonnenen Öle fast identisch sind, ist beim

---

[1]) Pharmaceutical Journ. **110** (1923), 230.

[2]) Die Rinde von *Cryptocarya pretiosa* (s. S. 727) wird auch neue Cotorinde genannt. (Vgl. auch Anm. 1, S. 609.)

[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. **72** (1905), 243.

Ceylon-Zimtstrauch das Öl der Rinde von dem der Blätter und dem der Wurzeln durchaus verschieden.

Cinnamomum zeylanicum ist ein in den Wäldern Ceylons einheimischer Baum. Die ursprünglich von dem wildwachsenden Baum gesammelte Rinde wird jetzt in der Hauptsache von den in Zimtgärten kultivierten, strauchartig gezogenen Pflanzen gewonnen[1]).

Der Anbau von Zimt war früher auf Ceylon bedeutender als jetzt; er ging zurück, weil die Kulturen von Kokosnüssen und Kautschuk einträglicher wären. Im Jahre 1909 betrug die Anbaufläche 48000 Acker (acres), 1919 nur noch 35000[2]), und 1928 wurde sie auf 25000 Acker[3]) geschätzt. Hiervon entfielen 10207 Acker auf den in der Westprovinz gelegenen Distrikt von Negombo (siehe die Karte) und 14538 Acker auf die in der Südprovinz gelegenen Distrikte Ambalangoda und Matara. Während man in den zuletzt genannten beiden Gegenden ein leichtes Anwachsen der Zimtkulturen bemerken kann, soll sie im Negombo-Bezirk vielfach durch Kokosnußkulturen verdrängt werden.

Auf den Seychellen[2]) wurden Zimtbäume gegen 1775 aus Niederländisch-Ostindien eingeführt und eine Zeitlang auch in den Royal Gardens in Mahé kultiviert. Die Bäume verbreiteten sich allmählich in den Wäldern, wurden aber bis 1907 nicht groß beachtet. 1908 führte man über 1000 Tonnen Zimtrinde aus und begann auch, aus der Rinde und aus den Blättern der wilden Bäume das ätherische Öl zu gewinnen. Da aber die Rinde, die im Gegensatz zu der des auf Ceylon wachsenden

[1]) Die Kultur, Gewinnung und Verpackung des Ceylon-Zimts ist eingehend beschrieben in A. Tschirchs Indische Heil- und Nutzpflanzen, Berlin 1892, S. 86 und in dessen Handbuch der Pharmakognosie, II. Bd., 2. Abt., S. 1274. — Vgl. auch: Der Pflanzer 8 (1912), 611 und Bull. Imp. Inst. **19** (1921), 319. — Den innern Bau der Zimtrinden behandelt W. Birnstiel in seiner Inaugural-Dissertation Basel 1922: „Vergleichende Anatomie der *Cinnamomum*-Rinden unter besonderer Berücksichtigung ihrer Entwicklungsgeschichte.“ Kurzer Auszug im Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 144. Über die Bestimmung von Zimtaldehyd im Zimt s. Hanuš, Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußm. **6** (1903), 817 (Bericht von Schimmel & Co., April **1904**, 18) sowie Th. von Fellenberg, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **6** (1915), 254; Bericht von Schimmel & Co. **1916**, 97.

[2]) Bull. Imp. Inst. *loc. cit.* — Vgl. auch Brit. and Colon. Druggist **54** (1908), 152; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 95.

[3]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 107.

Zimtbaumes in großen derben Stücken in den Handel kommt, nicht das feine Aroma des Ceylonzimtes besitzt, wurde sie infolgedessen auch weniger gut bezahlt.

Gewinnung. Zur Herstellung des Öls aus der Rinde verwendet man die bei der Bereitung des Stangenzimts („Quills") abfallenden Späne und Bruchstücke, die als „Chips" seit dem Jahre 1867 exportiert werden. Die Gewinnung des Öls aus den Chips wurde in Deutschland im Jahre 1872 von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig eingeführt. Die Ölausbeute aus den Chips beträgt 0,5 bis 1 %, wobei zu bemerken ist, das sowohl Ausbeute wie Eigenschaften des Öls sehr stark von der Destillationsart abhängig sind[1]).

Das auf Ceylon hergestellte Zimtöl ist, auch wenn es als Rindenöl bezeichnet wird, das Destillat von viel Blättern mit wenig Rinde.

Auf den Seychellen wird auch Öl aus der Rinde destilliert, das aber gegenüber dem reinen Ceylon-Zimtöl (d. h. dem ohne Blätter destillierten) weniger geschätzt wird. (Siehe auch unter Eigenschaften und Zusammensetzung.)

Eigenschaften. Ceylon-Zimtöl ist eine hellgelbe Flüssigkeit von dem angenehmen, feinen Geruch des Ceylon-Zimts und gewürzhaftem, süßem, brennendem Geschmack.

$d_{15°}$ 1,023 bis 1,040; α_D schwach links, bis $-1°$, selten höher; $n_{D20°}$ 1,581 bis 1,591. Aldehydgehalt 65 bis 76 %; Eugenolgehalt, mit 3 %iger Natronlauge bestimmt, 4 bis 10 %, löslich in 2 bis 3 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

Wenig verschieden davon sind die Eigenschaften von Destillaten, die in Deutschland aus Seychellen-Zimt gewonnen worden sind. $d_{15°}$ 1,0058 bis 1,0382; α_D $-0° 57'$ bis $-3° 5'$; $n_{D20°}$ 1,57157 bis 1,59347; Aldehydgehalt 63 bis 84 %; Eugenolgehalt 8 bis 12 %. Löslich in 2,5 bis 3 Volumen 70 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung ist bisweilen opal bis trübe. Manche Öle lösen sich auch schwerer oder überhaupt nicht vollständig in 70 %igem Alkohol.

Bei 5 Seychellen-Zimtölen, die am Produktionsorte selbst hergestellt waren, wurden folgende Konstanten[2]) ermittelt:

[1]) Vgl. Bericht von Schimmel Co. April **1909**, 94; Oktober **1910**, 132.
[2]) Ebenda Oktober **1908**, 141.

Girlulla
POLGAHAWELA
KANDY
Kegalla
PERAD
Negombo
Ambepussa
Veyangoda
Gampola
Ja-ela
WEST-
YATIYANTOTA
COLOMBO
Hanwella
AVISAWELLA
Hatton
M-Lavinia
Padukka
PROVINZ
Sogawantalawa
Moratuwa
Ingirlya
Horana
Panadura
Ratnapura
Pelmadulla
OPANK
Kalutara
Malugama
Rakwana
Baruwala
Oenlyaya
Elpitlya
Ambalangoda
SÜD-
Morawaka
PROVINZ
Baddeganin
INDISCHER
Ozean
Akuressa
Hakn
GALLE
Matara
Zimtdistrikte auf Ceylon.
Nach Gebrüder Volkart in Winterthur.

d_{15° 0,943 bis 0,967, α_D — 2° 30′ bis — 5° 10′, n_{D20° 1,52843 bis 1,53271, Aldehydgehalt 21,7 bis 35 %, Eugenolgehalt 6 bis 15 %, nicht klar löslich in 10 Vol. 70%igen Alkohols, löslich in 0,6 bis 5 Vol. 80%igen Alkohols, bei weiterem Zusatz Opalescenz.

Aus von der Goldküste stammender Zimtrinde hat man im Londoner Imperial Institute[1]) in einer Ausbeute von 1,18 % ein schweres Öl gewonnen; aus dem Destillationswasser ließen sich durch Extraktion mit Äther 0,3 % eines leichten Öls isolieren. Das schwere Öl war sehr wohlriechend: d_{15° 1,042, n_D 1,603, löslich in 2,4 Vol. 70%igen Alkohols. Es enthielt etwa 86 % Aldehyde, das Gesamtöl schien etwa 68 % Aldehyde zu enthalten.

Drei weitere Öle aus Zimtrinden von der Goldküste sind in derselben Zeitschrift beschrieben[2]).

Aus Zimtrinden und Spänen, die aus Madagaskar stammten, erhielten Roure-Bertrand Fils[3]) durch Wasserdampfdestillation 0,17 % ätherisches Öl mit folgenden Eigenschaften: d_{17° 0,9715, d_{15° 0,9731, α_{17° — 5° 49′, S. Z. 2,49, Aldehydgehalt 48 %, unvollständig löslich in 70%igem Alkohol, löslich in 1 Vol. 80%igen Alkohols, auf Zugabe von mehr Alkohol Trübung, die bei 10 Vol. wieder verschwand.

Dem Destillationswasser wurden mit Petroläther noch 0,3 % eines vom ersten ganz verschiedenen Öls entzogen: d_{17° 1,0281, d_{15° 1,0297, α_{16° — 2° 2′, S. Z, 2,49, Aldehydgehalt 82 %, löslich in 1,75 Vol. 70%igen und in 0,75 Vol. 80%igen Alkohols; weitere Zugabe von Alkohol verursachte eine leichte Trübung. Das Gemisch der beiden Öle hatte folgende Konstanten: d_{17° 1,0075, d_{15° 1,0091, α_{17° — 3° 23′, S. Z. 2,49, Aldehydgehalt 70 %, löslich in 2 Vol. 70%igen Alkohols; auf Zugabe von mehr Alkohol trübte sich das Öl etwas. Die genannten Öle waren bernsteingelb und erinnerten im Geruch etwas an Ceylonöl, dessen Qualität sie aber bei weitem nicht erreichten.

In Deutschland aus Madagaskar-Rinde destillierte Öle: 1. Aus Chips, Ausbeute 1 %; d_{15° 1,0242; α_D — 0° 48′; n_{D20° 1,58044; Aldehydgehalt 65 %; löslich in 3 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols mit geringer Opalescenz. 2. Aus stärkeren Rindenstücken. Ausbeute 0,74 %; d_{15° 0,9935; α_D — 3° 32′; Aldehydgehalt 62 %; nicht völlig löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Bereits R. Blanchet[4]) hatte die Beobachtung gemacht, daß sich bei der Destillation des ceylonischen Zimts zwei Öle in der Vorlage abschieden, von denen eins leichter, das andre schwerer als Wasser war, während chinesischer Zimt nur schweres Öl lieferte. Die älteren Chemiker beschäftigten sich nur mit dem schweren Anteil, und J. Dumas und E. Péligot[5])

---

[1]) Bull. Imp. Inst. **16** (1918), 146.

[2]) Ebenda **17** (1919), 189.

[3]) Bull. Roure-Bertrand Fils Oktober **1921**, 35.

[4]) Liebigs Annalen **7** (1833), 163.

[5]) Ann. de Chim. et Phys. **57** (1834), 305. Liebigs Annalen **14** (1835), 50.

stellten fest, daß, wie beim Cassiaöl, so auch beim Ceylon-Zimtöl Zimtaldehyd den Hauptbestandteil bildet. Daß das schwere Öl des Ceylon-Zimts auch noch Eugenol enthält, wurde erst später entdeckt. Die Menge des Eugenols im Rindenöl ist im Gegensatz zum Blätteröl gering, sie beträgt nur etwa 4 bis 10 %.

Sämtliche andern bisher bekannten und im folgenden beschriebenen Bestandteile des Öls sind im Laboratorium von Schimmel & Co.[1]) aufgefunden worden.

1. Methyl-n-amylketon. Bei der Behandlung der bei der fraktionierten Destillation bis 163° übergehenden Anteile mit Bisulfit wurde eine kristallinische Doppelverbindung erhalten, aus der reines Methyl-n-amylketon abgeschieden wurde. (Semicarbazon, Smp. 122 bis 123°; vgl. Bd. I, S. 546. 2. Furfurol, nachgewiesen durch die charakteristische Reaktion mit salzsaurem Anilin. 3. l-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 102 bis 103°; Nitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°). 4. l-Phellandren. Die Fraktion vom Sdp. 170 bis 174° (α_D —5°4′) lieferte ein bei 102°[2]) schmelzendes Nitrit, dessen Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkristallisieren aus Essigester und Methylalkohol nicht über 103 bis 104° ($[\alpha]_D$ + 11°39′) gebracht werden konnte. Es ist hieraus zu schließen, daß das Phellandren des Ceylon-Zimtöls aus einem Gemisch von l-α- und β-Phellandren besteht, in dem letzteres vorwiegt. 5. Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 154 bis 156°; Propenylbenzoesäure, Smp. 261 bis 262°). 6. Benzaldehyd (Phenylhydrazon, Smp. 156°; Semicarbazon, Smp. 213 bis 214°). 7. Nonylaldehyd (Oxydation zu Pelargonsäure, Silberbestimmung). 8. Hydrozimtaldehyd (Phenylpropylaldehyd). Die Charakterisierung dieses bisher in der Natur noch nicht aufgefundenen Körpers konnte, da er noch mit dem oben erwähnten Nonylaldehyd vermengt war, nur durch Darstellung seines bei 126° schmelzenden Semicarbazons, das beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure den Geruch des Phenylpropylaldehyds entwickelte, geführt werden. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons des synthetischen Phenylpropylaldehyds wurde bei 130 bis 131° gefunden. 9. Cuminaldehyd (Semicarbazon, Smp.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 65. — H. Walbaum u. O. Hüthig, Journ. f. prakt. Chem. II. 66 (1902), 47.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1892, 47.

201 bis 202°; Cuminsäure, Smp. 114 bis 116°). 10. l-Linalool (Oxydation zu Citral, Citryl-β-naphthocinchoninsäure, Smp. 197°). 11. Linalylisobutyrat ist wahrscheinlich zugegen. Beim Verseifen der innerhalb 80 und 111° (6 bis 7 mm) siedenden, mit Bisulfit behandelten Fraktionen, die im Mittel die Verseifungszahl 20,4 gaben, wurde neben einer stechend riechenden (vielleicht Ameisensäure) eine Säure von deutlichem Johannisbrotgeruch isoliert. Jedoch stimmte der Silbergehalt ihres Silbersalzes nicht auf den für isobuttersaures Silber berechneten Wert, was wohl auf beigemengtes Silberformiat oder -acetat zurückgeführt werden muß. 12. Eugenol (Benzoat, Smp. 69 bis 70°). 13. Caryophyllen ist in der höchstsiedenden Fraktion enthalten (Caryophyllenalkohol, Smp. 95°; Phenylurethan, Smp. 136 bis 137°).

Das Seychellen-Zimtöl ist ähnlich zusammengesetzt wie das Ceylon-Öl; es unterscheidet sich von ihm nur durch das Vorhandensein von Campher. Ein Öl mit den Eigenschaften: d_{15° 0,9670, α_D — 4°44′, Aldehydgehalt 32%, ist von Schimmel & Co.[1]) untersucht worden. Gefunden wurden: Zimtaldehyd (Semicarbazon, Smp. 211°), Eugenol (Benzoat, Smp. 69 bis 70°), l-β-Phellandren (Nitrit, Smp. 103°), Cymol (p-Oxyisopropylbenzoesäure, Smp. 156 bis 157°; Propenylbenzoesäure, Smp. 255 bis 260°) und Campher (Oxim, Smp. 116 bis 118°).

In einem Vorlauf von Seychellen-Zimtöl wurden von Schimmel & Co.[2]) ferner nachgewiesen: In geringen Mengen ein unterhalb 155° siedender Kohlenwasserstoff, dessen Nitrosochlorid sich momentan bei 86 bis 87° zersetzte, Camphen (Isoborneol, Smp. 209 bis 210°), β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 125 bis 126°), Spuren von l-Limonen (Nitrosochlorid, Smp. 103 bis 104°, Nitrolpiperidid, Smp. 93°), Benzaldehyd (Semicarbazon, Smp. 212 bis 214°), Linalool (Phenylurethan, Smp. 59 bis 62°) und ganz geringe Mengen eines höheren, nach Nonylaldehyd riechenden Aldehyds.

Verfälschungen und Prüfung. Ceylon-Zimtöl wird sehr häufig mit dem viel billigeren Zimtblätteröl verfälscht. Von Ceylon kommen reine Rindenöle überhaupt nicht in den Handel, denn

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1908, 142.

[2]) Ebenda April 1913, 106.

alle bisher daraufhin untersuchten Öle dieser Herkunft enthielten erhebliche Quantitäten Blätteröl.

Da durch die Beimischung von Blätteröl der Eugenolgehalt bedeutend erhöht und der Zimtaldehydgehalt in demselben Maße erniedrigt wird, so ist seine Erkennung nicht schwierig. Man hat nur nötig, diese beiden Substanzen annähernd quantitativ zu bestimmen.

Nach Feststellung des spez. Gewichts, das durch größere Zusätze von Blätteröl erhöht wird, ermittelt man den Aldehydgehalt in der bekannten Weise. Beträgt dieser weniger als 65 oder mehr als 76 %, so ist das Öl verdächtig. Hat das Öl weniger als 65 %, so bestimmt man gleichzeitig noch das Eugenol, wozu man verschiedene Wege einschlagen kann. Es genügt, den Phenolgehalt durch Schütteln mit dreiprozentiger Lauge zu bestimmen, wie es Bd. I, S. 752 angegeben ist. Der Gehalt an Eugenol beträgt bei reinem Öl gewöhnlich nicht über 10 %. Wird mehr gefunden, so weist dies meist auf eine Verfälschung mit Blätteröl hin.

Wie sehr die Verhältnisse in Bezug auf Verfälschung mit Blätteröl im argen liegen, geht aus den Veröffentlichungen von Umney[1]) und Schimmel & Co.[2]) hervor, in denen im ganzen sieben Öle aufgeführt werden, die als direkt von Ceylon importiert in London gekauft worden waren. Sämtliche Öle waren stark mit Blätteröl verfälscht; drei enthielten mindestens 30 % davon, die vier übrigen nicht weniger als 50 %.

Die mit Cassiaöl verfälschten Ceylon-Zimtöle haben ein höheres spez. Gewicht und in der Regel auch einen höheren Zimtaldehydgehalt. Öle mit über 76 % Aldehyd sind verdächtig, jedenfalls aber minderwertig. Denn der Zimtaldehyd ist beim Ceylon-Zimtöl nicht der den Wert bestimmende Bestandteil, wie beim Cassiaöl, sondern hier sind gerade die nicht aldehydischen Bestandteile die wertvolleren, was daraus hervorgeht, daß Ceylon-Zimtöl trotz seines kleineren Aldehydgehalts mit dem mehrfachen Preise des Cassiaöls bezahlt wird[3]).

Über eine Verfälschung mit 66 % Phthalsäureester berichten Schimmel & Co.[4]). Ein derselben Firma[5]) zur Begutachtung

[1]) Pharmaceutical Journ. III. **25** (1895), 949.

[2]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober **1895**, 48.

[3]) Vgl. aber hierzu ebenda Oktober **1910**, 133.

[4]) Ebenda **1919**, 66.

[5]) Ebenda **1926**, 133.

eingesandtes Zimtöl war nichts weiter als Zimtaldehyd, wie sich aus seinen Eigenschaften ergab: d_{15° 1,0566, $\alpha_D \pm 0$, n_{D20° über 1,6, löslich in 5,9 Volumen und mehr 60 %igen Alkohols; Aldehydgehalt (Sulfitmethode) 99 %.

Statistisches[1]. Es wurden ausgeführt aus Ceylon an Chips, die in der Hauptsache zur Destillation von Ceylon-Zimtöl verwendet werden:

1896	3 665 kg	1921	667 700 kg
1906	11 150 „	1922	635 000 „
1910	13 000 „	1924	648 700 „
1914	679 900 „	1925	618 300 „
1915	926 300 „	1926	587 200 „ .

Zuverlässige Ausfuhrzahlen aus Ceylon für Rinden- und Blätteröl sind einzeln nicht erhältlich. Die „Customs Returns" weisen wohl zwei Kolonnen auf, „Cinnamon oil" und „Cinnamon oil, leaf", aber die Zahlen sind ganz unzuverlässig. Manche Verlader deklarieren einfach Cinnamon oil, während es nichts anderes als Blätteröl ist. Die Summe der beiden Rubriken gibt indessen einen guten Anhalt für die Produktion beider Ölsorten.

An Zimtrinden- und Zimtblätteröl wurden aus Ceylon ausgeführt:

1902	2943 kg	1920	12 450 kg
1908	8472 „	1922	21 100 „
1910	4726 „	1924	57 000 „
1914	1334 „	1925	63 450 „
1917	4920 „	1926	51 200 „ .

In den Jahren 1924 bis 1926 gingen 70 bis 80 % der Ausfuhr nach den Vereinigten Staaten von Nordamerika.

Von den Seychellen wurden in den Jahren 1908 bis 1919 folgende Mengen an Zimtrinde ausgeführt[2]:

1908	1202 Tonnen	1915	189 Tonnen
1909	1044 „	1916	184 „
1910	731 „	1917	1 „
1911	964 „	1918	0 „
1912	1098 „	1919	275 „
1913	698 „	1920	185 „ .
1914	589 „		

---

[1]) Berichte von Schimmel & Co. und Mitteilungen der Herren Gebr. Volkart in Winterthur.

[2]) Bull. Imp. Inst. **19** (1921), 319; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 85.

Bis zum Jahre 1915 ging der größte Teil der Rinde nach Deutschland, später wurde Holland der Hauptabnehmer. Nachdem man 1915 12 Destillationsanlagen zur Gewinnung von Zimtrinden-, Zimtblätter- und auch von Lemongrasöl auf den Seychellen errichtet hatte, stieg die Ausfuhr dieser ätherischen Öle um das Siebenfache innerhalb dreier Jahre. Während des Krieges wurde diese junge Industrie aber stark beeinträchtigt, da man nicht genügend Ersatzteile und neue Apparate für die Destillation aus Europa nachbeziehen konnte. In dieser Zeit bauten sich viele Pflanzer — dem Beispiel eines Chinesen folgend — selbst kleine, mit direktem Feuer zu erhitzende Destillationsapparate und gewannen hiermit ein Öl, das sich nach den Untersuchungen des Imperial Institute[1]) in London nicht von den mit Wasserdampf gewonnenen Produkten unterschied. Da insbesondere das Zimtblätteröl gut bezahlt wurde, entstanden in den letzten Jahren immer mehr Destillationsanlagen, und auch die Ausfuhr stieg beträchtlich.

Ausfuhr von Zimtrinden- und Zimtblätteröl aus den Seychellen:

	Rindenöl	Blätteröl		Rindenöl	Blätteröl
1911 . . .	1 l	212 l	1917 . . .	91 l	14 175 l
1912 . . .	—	1 543 „	1918 . . .	131 „	12 731 „
1913 . . .	—	3 054 „	1919 . . .	27 „	24 430 „
1914 . . .	—	8 406 „	1920 . . .	—	39 507 „
1915 . . .	99 „	9 587 „	1921 . . .	—	29 000 „
1916 . . .	1834 „	15 669 „	1922 . . .	—	43 366 „

378. Zimtblätteröl.

Oleum Foliorum Cinnamomi. — Essence de Feuilles de Cannelle de Ceylan. — Oil of Cinnamon Leaves.

Herkunft. Das Öl aus den Blättern des echten Zimtstrauches, *Cinnamomum zeylanicum* Breyne, wurde eine Zeitlang im Handel als Zimtwurzelöl bezeichnet. Als im Jahre 1892 Schimmel & Co. fanden, daß ein von ihnen selbst destilliertes Öl aus ceylonischen Zimtblättern (Ausbeute 1,8 %) in allen seinen Eigenschaften mit dem sogenannten Zimtwurzelöl übereinstimmte, konnte diese irrige Bezeichnung nicht mehr aufrecht erhalten werden. Zwei Öle mit der richtigen Bezeichnung „Zimtblätteröl", die dem eignen Destillat in jeder Beziehung glichen, hatte die Firma vorher von den Seychellen und vom botanischen Garten in Buitenzorg auf Java erhalten[2]).

Als Zimtblätteröl wurde zur damaligen Zeit ein dickes, zähes Öl von der Konsistenz des westindischen Sandelholzöls exportiert,

[1]) Bull. Imp. Inst. **19** (1921), 319; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 85.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1892**, 45 u. Oktober **1892**, 47.

das seitdem aus dem Handel verschwunden ist, und über dessen Herkunft man gänzlich im unklaren ist.

Zimtblätteröl wird auf Ceylon und den Seychellen im großen gewonnen. Seit 1922 wird die Herstellung ebenfalls auf Madagaskar[1]) betrieben. Auch in Süd-Kanara[2]) wird das Öl auf primitive Weise von Eingeborenen destilliert.

Eigenschaften. Ceylon-Zimtblätteröl ist hell von Farbe, ziemlich dünnflüssig und riecht nach Nelken und Zimt. d_{15° 1,044 bis 1,065; α_D —0° 15′ bis +2° 20′ (meistens rechts); n_{D20° 1,531 bis 1,540; Eugenolgehalt 65 bis 95 %; Aldehydgehalt bis 4 %. Mit 1 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols gibt es klare Lösungen, die sich aber manchmal trüben, sobald man mehr Alkohol zugibt.

Von den Seychellen stammende Öle verhalten sich folgendermaßen: d_{15° 1,0206 bis 1,0604, α_D —2° 32′ bis +1° 27′, n_{D20° 1,533 bis 1,537. Phenolgehalt 78 bis 94 %, Aldehydgehalt bis 5 %, löslich in 1 bis 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung bisweilen schwach opal.

Einige Öle andrer Herkunft (d. h. dort destilliert) verhielten sich wie folgt:

	Französisch (Dép. Var)	Deutsch-Ostafrika	Java Destillat aus Blättern und dünnen Zweigstücken Ausb. 0,04 %
d_{15°	1,0476	1,0557	1,0220
α_D	— 1° 15′	+ 4° 36′	— 1° 2′
n_{D20°	1,53403	1,52744	1,53115
Eugenolgehalt	85 %	40 %	Spuren
Aldehydgehalt	etwa 3 %	etwa 2 %	24 %
Löslichk. in 70 %ig. Alkohol	Lösl. in 1,5 Volumen und mehr.	Lösl. in 8-9 Volumen und mehr.	Nicht lösl. in 10 Vol. Lösl. in 1,2 Volumen und mehr 80 %igen Alkohols. Blaßgelb. Schwacher, an Zimt- und Fettaldehyd erinnernder Geruch.

Die Eugenolbestimmung der Zimtblätteröle mittels Natronlauge sollte nach Glichitch[3]) nur in der Kälte und nicht unter Erhitzen durchgeführt werden, da sonst infolge Verseifung der vorhandenen Ester die Werte zu hoch ausfallen. Er empfiehlt ferner, bei Ölen mit geringem Eugenolgehalt

[1]) Les Parfums de France **1923**, Nr. 7, S. 48.

[2]) Menon, Perfum. Record **12** (1921), 81; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 89.

[3]) Les Parfums de France **1924**, 40.

zu dem alkalischen Gemisch noch Petroläther zu geben. Ist kein Petroläther zugegen, dann hat der nicht phenolhaltige Teil eine größere Dichte als die alkalische Lösung, sammelt sich am Boden des Cassiakölbchens anstatt im Kolbenhals an und kann nicht gemessen werden[1]). Die nach dem Verfahren mit Petroläther erhaltenen Resultate stimmten mit denen überein, die nach der Methode von Thoms[2]) (Bestimmung des Benzoyleugenols) gefunden wurden. Für Zimtblätteröle mit einem höheren Eugenolgehalt empfiehlt Glichitch die Schimmelsche Methode.

Zusammensetzung. J. Stenhouse[3]) fand, daß Zimtblätteröl große Mengen von Eugenol (70 bis 90 %) enthält. E. Schaer[4]) bestätigte später die Angabe. In dem oben erwähnten selbst destillierten Öl wiesen Schimmel & Co. Zimtaldehyd (0,1 %) nach.

Eine eingehende Untersuchung führte J. Weber[5]) an zwei verschiedenen Ölen aus. Das erste, auf den Seychellen hergestellt, hatte $d_{18,5°}$ 1,0552 und enthielt Eugenol (Benzoyleugenol, Smp. 69 bis 70°), Zimtaldehyd (Phenylhydrazon, Smp. 167°) und nicht näher bestimmte Terpene.

Das andre, von der Firma Schimmel & Co. noch unter der falschen Bezeichnung Zimtwurzelöl bezogen, war ebenfalls Blätteröl. $d_{19°}$ 1,041. Seine Zusammensetzung war von der des vorhergehenden etwas verschieden. Weber wies darin nach: Eugenol, Safrol (Piperonylsäure, Smp. 226 bis 227°), Terpene und Benzaldehyd (Phenylhydrazon, Smp. 150 bis 151°), Zimtaldehyd jedoch nicht.

Schimmel & Co.[6]) fanden in dem Öl l-Linalool (Oxydation zu Citral, Citryl-β-naphthocinchoninsäure, Smp. 198°) sowie Safrol.

Ein aus Madagaskar stammendes Zimtblätteröl ($d_{15°}$ 1,0650; $\alpha_{18°}$ —1°40′; $n_{D20°}$ 1,5438; V. Z. 103,6) untersuchte L. S. Glichitch[7]) genauer auf seine Zusammensetzung. Nach Entfernung des freien Eugenols (50 %) durch Ausschütteln des Öls mit 3%iger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur wurde der phenolfreie Teil des Öls durch fraktionierte Destillation bei 11 mm Druck in

[1]) In solchen Fällen braucht man sich nur eines Cassiakölbchens mit der von Reclaire empfohlenen Abänderung zu bedienen und den phenolhaltigen Teil in der unteren graduierten Röhre zu messen, s. Bd. I, S. 741.

[2]) Siehe Bd. I, S. 759.

[3]) Liebigs Annalen **95** (1855), 103.

[4]) Arch. der Pharm. **220** (1882), 492.

[5]) Ebenda **230** (1892), 232.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 86.

[7]) Les Parfums de France **1924**, 66; **1925**, 124.

6 Fraktionen zerlegt, deren Untersuchung annähernd folgende Zusammensetzung des Gesamtöls ergab: 1,5 % Terpene, und zwar l-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103 bis 104°; Nitrosopinen, Smp. 131 bis 132°; Pinonsäure, Semicarbazon, Smp. 203°), l-β-Phellandren (Nitrit, Smp. 95 bis 96° und 100 bis 101°), Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124 bis 125°), 1 % freies l-Linalool, Geraniol (Silbersalz des Geranylphthalats, Smp. 133°), l-Borneol (Smp. 202°; Phenylurethan, Smp. 138°) und l,α-Terpineol (Phenylurethan, Smp. 112°), 0,5 % Safrol, 6 % α- und β-Caryophyllen (Nitrosat, Smp. 148°, unter Zersetzung), 1 % gebundenes Eugenol, wahrscheinlich Acetyleugenol, 7 % freier und gebundener Zimtalkohol (Oxydation zu Zimtaldehyd), 2 % nicht identifizierte Alkohole (Phenylpropylalkohol?), 0,2 % Zimtaldehyd und 27 % Benzylbenzoat (Sdp. 170 bis 172° [11 mm]; Elementaranalyse; Verseifung zu Benzoesäure und Benzylalkohol). Vielleicht war auch das Keton Δ^1-Menthenon-3 (Semicarbazon, Smp. 224 bis 226°), das nach Ansicht Glichitchs wahrscheinlich aus Terpinenol-1 entstanden war, zugegen. Im Vorlauf fand sich Benzaldehyd (Semicarbazon, Smp. 214 bis 215°; Oxydation zu Benzoesäure).

Bemerkenswert ist der hohe Gehalt des Öls an Benzylbenzoat, das Glichitch, wenn auch in geringeren Mengen, ebenfalls in andern Zimtblätterölen nachweisen konnte. So hatte ein von A. Chiris[1]) in Combani (Mayotta) destilliertes Zimtblätteröl folgende Konstanten: $d_{15°}$ 1,050, $n_{D20°}$ 1,53898, V. Z. 81,2, löslich bei 17° in 1,8 Vol. 70%igen Alkohols, Eugenolgehalt 79,5 % (mit 3%iger Natronlauge in der Wärme bestimmt), oder 58 % (mit Lösungsmittel in der Kälte bestimmt). Die Differenz ist hauptsächlich durch den Gehalt an Estern (Benzylbenzoat) bedingt. Glichitch ist der Ansicht, daß ganz allgemein eugenolarme Zimtblätteröle verhältnismäßig viel Cinnamylester und Benzylbenzoat enthalten, und daß es vielleicht zwei verschiedene Arten[2]) von *Cinnamomum zeylanicum* gibt, die sich durch den Gehalt ihrer ätherischen Öle an Benzylbenzoat unterscheiden.

Die sesquiterpenhaltige Fraktion bestand hauptsächlich aus α- und β-Caryophyllen und aus einem rechtsdrehenden Sesquiterpen, vielleicht d-Caryophyllen.

Durch Behandlung mit Phthalsäureanhydrid isolierte Glichitch schließlich drei bicyclische Sesquiterpenalkohole

[1]) Les Parfums de France **1924**, 152.

[2]) Über die Varietäten siehe Luerssen, Handbuch der syst. Botanik II. Bd., S. 561 und Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, II. Bd., 2. Abt., S. 1273.

$C_{15}H_{26}O$ mit einer doppelten Bindung und zwar 1. einen primären Alkohol (Cinnamol) Sdp. 130 bis 135° (2,5 mm), ein dickes, gelbes, anhaltend und angenehm riechendes Öl — Oxydation mit Chromsäure in Eisessig gab einen stark riechenden Aldehyd —; 2. einen sekundären Alkohol (Foliol) Sdp. 133 bis 135° (2,5 mm), ein gelbes, noch dickeres Öl von ähnlichem, aber schwächerem Geruch. Die Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure lieferte ein weniger stark riechendes Keton; 3. einen tertiären Alkohol (Combanol), Sdp. 115 bis 116° (1,5 mm), ein sehr viskoses, gelbes, im Geruch an gewisse Wachsarten erinnerndes Öl. Sein Phenylurethan war, ebenso wie das der beiden andern Alkohole, flüssig. Beim Erhitzen mit konzentrierter Ameisensäure färbte sich Combanol violett und bildete das entsprechende Sesquiterpen (Combanen), Sdp. 126 bis 127° (10 mm), $\alpha_{D18°}$ —28°20′, ein farbloses, sehr schwach riechendes, an Citronellalhydrat erinnerndes Öl mit roten, nicht kristallisierbaren Chlor- und Bromhydraten.

379. Zimtwurzelöl.

Das Öl der Wurzelrinde des Ceylon-Zimtstrauchs ist eine fast farblose, stark nach Campher riechende Flüssigkeit. Beim Stehen scheidet sich schon bei mittlerer Temperatur ein Teil des Camphers[1]), der mit gewöhnlichem Lauraceencampher identisch ist, aus. Diese Tatsache ist lange bekannt und wurde schon von Trommsdorff[2]) sowie von Dumas und Péligot[3]) erwähnt. Ein weiterer Bestandteil des Öls ist Zimtaldehyd[4]).

Eine eingehende Untersuchung rührt von A. A. L. Pilgrim[5]) her. Die Eigenschaften des aus frischer Wurzelrinde destillierten Öls waren: $d_{15°}$ 0,99366 und α + 50,2° (20 mm-Rohr). Als Bestandteile wurden festgestellt: Pinen, Dipenten, Phellandren, Cineol, Campher, Eugenol, Safrol, Caryophyllen und Borneol[6]).

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1892**, 46.

[2]) Trommsdorffs Handbuch der Pharmacie. 1827, S. 666.

[3]) Liebigs Annalen **14** (1835), 50.

[4]) Holmes, Pharmaceutical Journ. III. **20** (1890), 749.

[5]) Pharm. Weekblad **46** (1909), 50; Chem. Zentralbl. **1909**, I, 534.

[6]) Die Art des Nachweises der Bestandteile ist im Referat nicht angegeben.

In *Cinnamomum zeylanicum* haben wir das interessante Beispiel einer Pflanze, die in Wurzeln, Blättern und Rinde ganz verschieden zusammengesetzte Öle enthält. Im Wurzelöl findet sich Campher als charakteristischer Bestandteil, das Öl der Blätter enthält hauptsächlich Eugenol, während in dem Rindenöl Zimtaldehyd vorwiegt.

380. Cassiaöl.

Chinesisches Zimtöl, Zimtblütenöl. — Oleum Cinnamomi Cassiae. — Essence de Cannelle de Chine. — Oil of Cassia.

Herstellung und Gewinnung. Obwohl die Pflanze, die das Cassiaöl liefert, *Cinnamomum Cassia* Blume, schon ziemlich früh sicher bekannt war, herrschte über den Pflanzenteil, aus dem das Öl gewonnen wird, lange Zeit völlige Unklarheit. Man glaubte beispielsweise, daß das Öl aus den unreifen Früchten, die im Handel die Bezeichnung *Flores cassiae* führen, hergestellt wurde, und nannte es „Zimtblütenöl". Erst im Jahre 1881[1]) wurde bekannt, daß bei In-lin, nördlich von Pak-hoi, die Blätter des Cassiastrauchs auf Öl verarbeitet würden. Das Öl sollte jedoch dicker, dunkler und weniger gut riechend sein als das Cassiaöl. Auch H. Schroeter[2]) erwähnt bei der Beschreibung seiner im Jahre 1886 unternommenen Reise in die Cassiadistrikte die Gewinnung von Öl aus Blättern. Man nahm damals aber noch an, daß aus den Blättern nur wenig und minderwertiges Öl erzeugt würde. Um die Eigenschaften des Blätteröls kennen zu lernen, verschafften sich Schimmel & Co. mit Hilfe der Herren Melchers & Co. in Canton nicht nur die Blätter, sondern auch alle bei der Ölbereitung etwa in Frage kommenden Teile des Cassiastrauchs[3]). Bei der Destillation lieferten Rinde, Blüten, Blütenstiele, Zweige und Blätter in Eigenschaften und Aldehydgehalt ziemlich gleiche Öle. Da aber Rinde, Blüten und Blütenteile wegen ihres zu hohen Preises ausgeschlossen sind, so können für die Gewinnung des Cassiaöls des Handels nur Blätter und Zweige in Betracht kommen. Tatsächlich werden, abgesehen vielleicht von Rindenabfällen, nur die Blätter zur

---

[1]) Deutsches Handels-Archiv vom 2. Sept. 1881, 262.

[2]) H. Schroeter, Bericht über eine Reise nach Kwang-si. Im Herbst 1886 unternommen. Hongkong 1887.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1892, 12.

Destillation verwendet, wie bei Gelegenheit einer von O. Struckmeyer im Auftrage der Firma Siemssen & Co. in Hongkong im Jahre 1895 ausgeführten Reise[1]) in die Cassiadistrikte festgestellt wurde.

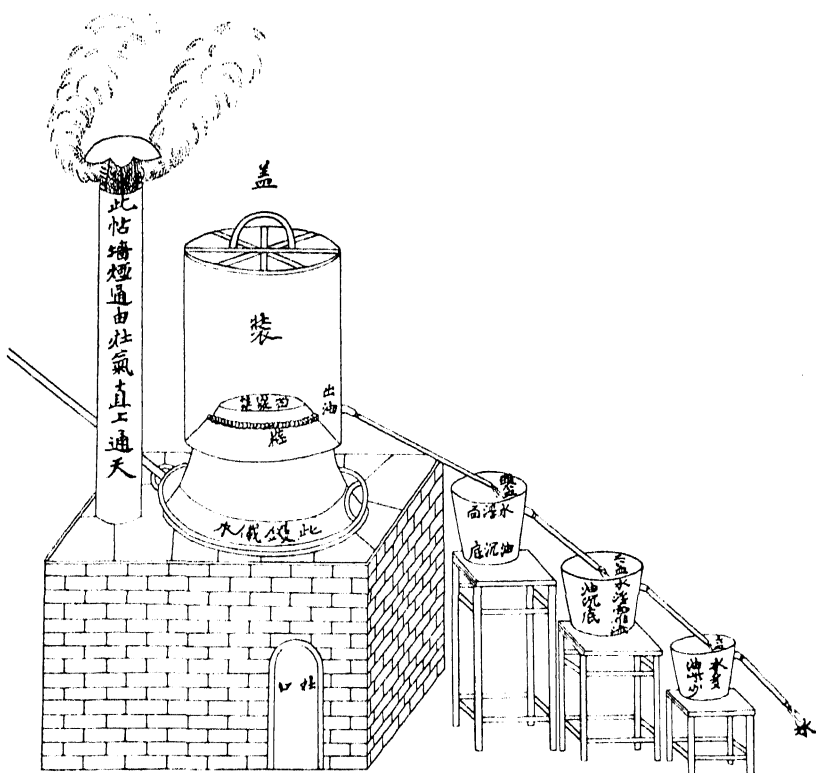



Fig. 39.

Chinesischer Destillierapparat für Cassiaöl.

Die Destillationen befinden sich in wasserreichen Tälern der Provinzen Kwang-si und Kwang-tung, an Stellen, wo genügend Kühlwasser zur Verfügung steht.

Die dort gebräuchlichen Destillierapparate[2]) (Fig. 39) bestehen in einem Backsteinofen mit eingemauerter eiserner Pfanne, auf der ein hölzerner, innen mit Eisenblech bekleideter, oben

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 11.

[2]) Ebenda April 1893, 11 und Oktober 1896, 13.

offener Zylinder ruht. Die obere Öffnung des mit Cassia-Zweigen und Blättern und mit Wasser etwa zur Hälfte gefüllten Zylinders wird während der Destillation mit einem eigentümlich geformten Helm aus Eisenblech verschlossen. Die Dichtung geschieht durch dazwischen gepreßte, nasse Tücher. Der Helm hat innen am unteren Rande eine Rinne, in der sich das an den abgekühlten Wandungen abgeschiedene Destillat ansammelt, das dann durch ein Rohr zu den Vorlagen geleitet wird. Die Kühlung geschieht von außen. Das aus der inneren Rinne ablaufende Destillat fließt in kaskadenförmig aufgestellte Vorlagen, in denen sich das schwere Öl auf dem Boden ansammelt. Das schließlich ablaufende Wasser wird zur nächsten Destillation benutzt.

Der Versand des Cassiaöls geschieht in eisernen Trommeln oder Bleikanistern von 7,5 kg Inhalt, von denen je 4 in eine Kiste verpackt werden. Die Zwischenräume werden mit Reisspelzen dicht ausgefüllt. Die Etiketten der Kanister sind seit langem in Form und Farbe unverändert beibehalten worden.

Eigenschaften. Chinesisches Zimtöl oder Cassiaöl ist, wenn rein und unverfälscht, ein ziemlich dünnflüssiges, gelbes bis bräunliches Öl von starkem Lichtbrechungsvermögen. Sein Geruch ist zimtartig, der Geschmack brennend und intensiv süß, ohne den unangenehm kratzenden Nachgeschmack, der sich bei den mit Kolophonium verfälschten Ölen bemerkbar macht. $d_{15°}$ 1,055 bis 1,070. Da das spez. Gewicht des Zimtaldehyds dem der andern im Öle enthaltenen Bestandteile fast gleich ist, so kommen Unterschiede im Aldehydgehalt durch die Dichte nicht zum Ausdruck. α_D — 1 bis + 6°; $n_{D20°}$ 1,600 bis 1,606; S. Z. 6 bis 15, ausnahmsweise bis 20.

In 1 bis 2 Vol. 80%igen Alkohols ist Cassiaöl leicht löslich. Sein Verhalten gegen 70%igen Alkohol ist insofern verschieden, als die meisten Öle mit 2 bis 3 Vol. dieses Lösungsmittels klare, andre, sonst gute Öle aber opalisierend trübe Lösungen geben, ein Verhalten, das möglicherweise auf das häufig im Öle enthaltene zimtsaure Blei zurückzuführen ist.

Das Öl siedet unter teilweiser Zersetzung und Abspaltung von Essigsäure zwischen 240 und 260°. Im Kolben bleiben 6 bis 10% als dicker, breiartiger Destillationsrückstand. Näheres hierüber siehe unter Prüfung.

Mischt man kleine Mengen (4 Tropfen) Cassiaöl, unter Kühlung mit Eiswasser, mit ebensoviel Salpetersäure, so vereinigen sich beide Flüssigkeiten zu einer Kristallmasse. Diese Reaktion, die früher das Deutsche Arzneibuch als Identitätsreaktion anführte, beruht auf der Bildung eines kristallinischen, losen Additionsprodukts von Zimtaldehyd und Salpetersäure, das durch Wasser wieder in seine Komponenten zerlegt wird. Zur Prüfung auf Reinheit kann die Reaktion nicht verwertet werden, da auch bei stark verfälschten Ölen die Kristallbildung eintritt. Zu bemerken ist, daß bei der Ausführung dieser Probe gut abgekühlt werden muß, da sonst infolge starker Selbsterhitzung des Gemisches nur ölige Produkte entstehen.

Der wichtigste, für den Wert des Öls ausschlaggebende Bestandteil ist der Zimtaldehyd, von dem gute Öle 75 bis 90 % enthalten.

Rektifiziertes Cassiaöl hat d_{15° 1,053 bis 1,065. Da es kein zimtsaures Blei enthält, löst es sich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols klar auf.

Zusammensetzung. Cassiaöl sowohl wie Ceylon-Zimtöl haben beide denselben Hauptbestandteil, den Zimtaldehyd. Den Chemikern, die sich in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts mit der Untersuchung der Zimtöle beschäftigten, waren die durch Nebenbestandteile hervorgerufenen Verschiedenheiten des chinesischen und ceylonischen Zimtöls bekannt. Blanchet[1]) hebt z. B. hervor, daß Cassiaöl einen viel schärferen Geruch besitzt als das Ceylon-Zimtöl. Auch Dumas und Péligot[2]) wiesen auf die verschiedenen Sorten von Zimtöl hin. Bei ihren an selbstdestillierten Ölen ausgeführten Untersuchungen, deren Einzelheiten hier aufzuzählen zu weit führen würde, kamen sie zu der wichtigen Erkenntnis, daß sich die aus dem Öl durch Oxydation entstehende Zimtsäure zum Zimtöl oder Cinnamylwasserstoff wie Benzoesäure zum Bittermandelöl oder Benzoylwasserstoff verhalte. Sie erkannten mit andern Worten, daß Zimtöl hauptsächlich aus dem Aldehyd der Zimtsäure, dem Zimtaldehyd, besteht.

[1]) Liebigs Annalen **7** (1833), 164.

[2]) Ann. de Chim. et Phys. **57** (1834), 305; Liebigs Annalen **12** (1834), 24; **13** (1835), 76; **14** (1835), 50.

Dieselben Forscher entdeckten auch die oben beschriebene unbeständige Verbindung, $C_9H_8ONO_3H$, die sich durch Anlagerung von Salpetersäure an Zimtaldehyd beim Zusammenbringen beider Komponenten in der Kälte bildet und sich durch ihre Kristallisationsfähigkeit auszeichnet.

Von andern Untersuchungen aus derselben Zeit sind noch die von Mulder[1]) und Bertagnini[2]) zu nennen. Dieser studierte die aus Zimtaldehyd mit sauren schwefligsauren Alkalien entstehenden Verbindungen, deren Zusammensetzung später von F. Heusler[3]) endgültig festgestellt worden ist.

Eigenschaften und Derivate des Zimtaldehyds sind im I. Bd. S. 528 beschrieben worden.

Ein nur selten als kristallinische Abscheidung aus altem Cassiaöl beobachteter Körper ist das von F. Rochleder zusammen mit H. Hlasiwetz und R. Schwarz[4]) entdeckte „Cassiastearopten". Seine Konstitution wurde im Jahre 1895 von J. Bertram und R. Kürsten ermittelt[5]). Das Stearopten, das die Veranlassung zu dieser Untersuchung gab, war aus dem Rektifikationsnachlauf eines Cassiaöls auskristallisiert. Es bildet im reinen Zustande gut ausgebildete, sechseckige, gelb gefärbte, bei 45 bis 46° schmelzende Platten, von sehr anhaftendem, nicht angenehmem Geruch, und ist identisch mit Methylorthocumaraldehyd $C_6H_4\langle{OCH_3 \atop CH:CH\cdot CHO}$, einem Körper, den man durch Kondensation von Methylsalicylaldehyd und Acetaldehyd synthetisch darstellen kann.

Von wesentlichem, aber nicht gerade sehr günstigem Einfluß auf Geruch und Geschmack des Cassiaöls ist der Essigsäurezimtester, der 1889 von Schimmel & Co.[6]) in dem Öle aufgefunden wurde. Er siedet zwischen 135 und 140° (11 mm) und besitzt einen nicht angenehmen Geruch und einen kratzenden Geschmack. Neben diesem Ester scheint in geringer Menge

[1]) Liebigs Annalen **34** (1840), 147. — Journ. f. prakt. Chem. **15** (1838), 307; **17** (1839), 303 und **18** (1839), 385.

[2]) Liebigs Annalen **85** (1853), 271.

[3]) Berl. Berichte **24** (1891), 1805.

[4]) Rochleder u. Schwarz, Ber. d. Academ. d. Wissensch. zu Wien, mathem. phys. Kl., Juni **1850**, 1. Ebenda Bd. **12**, 190 bis 199; Pharm. Zentralbl. **1851**, 46; **1854**, 701.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. II. **51** (1895), 316.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1889**, 19.

noch ein zweiter zugegen zu sein, nämlich der Essigsäure-Phenylpropylester, wie aus dem Siedepunkt eines nach dem Verseifen den Zimtalkohol begleitenden Alkohols geschlossen worden ist.

Einige Ölbestandteile sind, obwohl nur in ganz kleinen Mengen (etwa 0,5 %) anwesend, zum Teil stark an dem charakteristischen Cassiageruch beteiligt. Sie können, wie F. D. Dodge und A. E. Sherndal[1]) gezeigt haben, dem Öl durch Ausschütteln mit 2 %iger Natronlauge entzogen werden, und bestehen aus Salicylaldehyd (Semicarbazon, Smp. unter Zersetzung 228°), Cumarin (Smp. 67°), Zimtsäure (Smp. 123 bis 128°; S. Z. 379, ber. 378,3), Salicylsäure, Benzoesäure und einem öligen Säuregemisch, das nach Veresterung den bekannten Geruch der Ester der höheren Fettsäuren annahm.

Bei einer späteren Untersuchung fand Dodge[2]) im Cassiaöl noch Benzaldehyd und Methylsalicylaldehyd, zu deren Nachweis er folgendermaßen verfuhr:

Er schüttelte das Öl mit Natriumbisulfitlösung, entfernte die nicht aldehydischen Anteile und erhitzte die Lösung auf dem Wasserbad zur völligen Überführung in das Sulfonat. Nach dem Erkalten versetzte er die ganze Flüssigkeit mit Soda bis zur stark alkalischen Reaktion, extrahierte sodann das Ganze mit Äther und entfernte aus der ätherischen Lösung den Salicylaldehyd durch Waschen mit Normal-Natronlauge und die übrigen Aldehyde durch Behandeln mit starker Bisulfitlauge. Aus der alkalischen Lösung gewann er den Salicylaldehyd durch Ansäuern und Ausziehen mit Äther, aus der Bisulfitlösung die übrigen Aldehyde, die stark nach Benzaldehyd rochen, durch Neutralisierung und Ausschütteln mit Äther wieder. Aus ihnen bildete sich beim Stehen an der Luft eine Säure vom Smp. 91 bis 93°, die sich als unreine Benzoesäure erwies.

Bei der Oximierung lieferte das Aldehydgemisch ein Oxim vom Smp. 90°, das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Methylsalicylsäure übergeführt werden konnte.

Die Permanganatoxydation, eine Methode zur Überführung eines Oxims in die entsprechende Säure, scheint anwendbar zu sein, wenn die entstehende Säure genügend Widerstand gegenüber Kaliumpermanganat besitzt.

Dodge vermischte die Lösung von 0,231 g Oxim in einigen Tropfen Methylalkohol mit 2 ccm Halbnormal-Kalilauge und fügte allmählich 5 %ige Kaliumpermanganatlösung hinzu, bis keine Oxydation mehr stattfand, säuerte mit Schwefelsäure an und schüttelte mit Äther aus. Da die auf diese Weise gewonnene Säure noch mit einer öligen Beimischung verunreinigt war, wieder-

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry **7** (1915), 1055.

[2]) Ebenda **10** (1918), 1005.

holte er mit ihr die Permanganatoxydation, extrahierte jedoch nach dem Ansäuern nicht mit Äther, sondern ließ die saure Flüssigkeit stehen. Dabei setzte sich eine Säure vom Smp. 89° ab, die sich als Methylsalicylsäure erwies.

Wegen der leichten Oxydierbarkeit des Zimtaldehyds enthält Cassiaöl auch, wie bereits erwähnt, freie Zimtsäure, doch ist ihre Menge geringer, als man nach der Veränderlichkeit des ganz reinen Aldehyds annehmen könnte, denn sie beträgt nur ungefähr 1 %[1]).

Die Zimtsäure hat die sehr unangenehme Eigenschaft, daß sie die aus Blei bestehenden Kanister, in denen das Öl versandt wird, angreift und das Öl deutlich bleihaltig macht. Ein in einem Cassiaöl von Hirschsohn[2]) beobachtetes kristallinisches Sediment bestand aus zimtsaurem Blei. Infolge dieser Wahrnehmung untersuchte er eine Reihe von Handelsölen und fand von 12 Proben 11 bleihaltig. Der Nachweis von Blei geschieht durch Schütteln einiger Tropfen Öl mit Schwefelwasserstoffwasser, wodurch sich bei einem bleihaltigen Öl die Tropfen je nach dem Bleigehalt rot bis schwarz färben.

Eine kolorimetrische Bestimmungsmethode zur Ermittlung der im Cassiaöl enthaltenen Bleimengen ist von F. Lubatti[3]) ausgearbeitet worden.

Es sollte, wenn Cassiaöl zu medizinischen oder Genußzwecken gebraucht wird, nur durch Rektifikation oder durch Weinsäure bleifrei gemachtes Öl zur Anwendung kommen.

Wie Versuche im Laboratorium von Schimmel & Co.[4]) ergeben haben, läßt sich das Blei in sehr einfacher Weise durch Schütteln des Öls mit Weinsäure entfernen. Man nimmt auf 100 g Öl etwa 1 g gepulverte Weinsäure, schüttelt wiederholt tüchtig durch, überläßt das Öl dann 24 Stunden der Ruhe und filtriert schließlich von dem flockigen Niederschlag ab. Öle, die zunächst eine sehr kräftige Bleireaktion gaben (Schütteln einiger Tropfen Öl mit Schwefelwasserstoffwasser, wobei sich die Tropfen je nach dem Bleigehalt rot bis schwarz färben), zeigten nach dieser Behandlung keine Spur Blei mehr.

---

[1]) Offenbar wirkt der Essigsäurezimtester in hohem Grade konservierend, was folgender Versuch beweist. Ein sehr altes Cassiaöl von 77,7 % Aldehydgehalt wurde in einer flachen, mit durchlöchertem Filtrierpapier bedeckten Schale 1 Jahr lang an einem Orte aufbewahrt, wo Wärme, Licht und Luft ungehinderten Zutritt hatten. Nach Ablauf dieser Zeit war der Zimtsäuregehalt des Öls von ursprünglich 0,7 % auf 8,5 % gestiegen. Eine eigentliche Verharzung hatte dabei nicht stattgefunden, denn der Destillationsrückstand (vgl. unter Prüfung) betrug gegen Ende des Versuchs nur wenig mehr als im Anfang. Reiner Zimtaldehyd würde sich unter gleichen Verhältnissen sehr bald in einen Klumpen von Zimtsäure verwandelt haben. (Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1890**, 10.)

[2]) Pharm. Zeitschr. f. Rußland **30** (1891), 790.

[3]) Journ. Soc. chem. Ind. **39** (1920), T. 35; Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 13.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. **1916**, 12.

Verfälschungen und ihr Nachweis. Cassiaöl wurde früher nur mit fettem Öl, Cedernholzöl oder Gurjunbalsamöl verfälscht. Der Nachweis dieser Zusätze war sehr einfach, da sie das spezifische Gewicht erniedrigten und die Löslichkeit in 80 %igem Alkohol aufhoben. Cedernöl und Gurjunbalsamöl waren außerdem noch wegen ihrer starken Linksdrehung durch den Polarisationsapparat leicht zu ermitteln. Weniger einfach war die Erkennung einer Fälschung, die in Macao und Hongkong betrieben wurde und Ende der 80er Jahre in hoher Blüte stand. Sie bestand in dem Zusatz von Kolophonium und Petroleum. Anfangs mochten die Chinesen wohl nur Kolophonium angewandt haben, weil aber größere Harzzusätze das Öl zu sehr verdickten und auch das spez. Gewicht erhöhten, so wurden diese Fehler durch Petroleum wieder ausgeglichen. Da durch diese Fälschung das spez. Gewicht und merkwürdigerweise auch die Löslichkeit in 80 %igem Alkohol nicht beeinflußt wurde, so blieb sie längere Zeit verborgen, und erst der Umstand, daß der Harzzusatz allmählich zu reichlich geworden war, führte zur Entdeckung. Die damaligen Handelsöle hatten einen höchst unangenehmen Geruch, dunkelbraune Farbe und dicke, lackartige Konsistenz. Ihr wenig süßer Geschmack machte schnell einem ekelhaften, lange anhaltenden, kratzenden Gefühl im Munde Platz. Bei der Rektifikation mit Wasserdampf blieben bis 40 % einer harten Harzmasse in der Destillierblase zurück; das Destillat bildete in der Florentiner Flasche zwei Schichten, von denen die eine im Wasser untersank, die andre darauf schwamm. Die leichte bestand, wie die Untersuchung zeigte, aus Petroleum.

Das Bedürfnis, die Verfälschung im kleinen schnell nachzuweisen, führte zur Destillationsprobe von Schimmel & Co.[1]). Sie besteht darin, daß man ein gewogenes oder gemessenes Quantum Öl in einem Kölbchen über freiem Feuer destilliert und den kolophoniumhaltigen Rückstand durch Wägung bestimmt. Die Ausführung geschieht auf folgende Weise: In ein tariertes Fraktionskölbchen von 100 ccm Inhalt (Bd. I, S. 709, Fig. 68), dessen Seitenrohr nicht zu hoch angeschmolzen ist, wägt man 50 g Cassiaöl. Nachdem das Kölbchen mit einem 1 m langen Kühlrohr verbunden worden ist, destilliert man den Inhalt über

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1889, 15.

einer Bunsenflamme oder einer Spirituslampe ab. Anfangs entweicht etwas Wasser mit prasselndem Geräusch, dann steigt das Thermometer schnell auf 240° und die Hauptmenge geht zwischen 240 und 260° über. Das Ende der Destillation wird durch das Auftreten weißer, von der Zersetzung des Rückstandes herrührender Dämpfe angezeigt. Das Thermometer zeigt dann 280 bis 290°.

Die Destillation muß in einem sehr flotten Tempo erfolgen, da sonst infolge von Verharzungsvorgängen während des Erhitzens die Rückstandsmenge erheblich vergrößert werden kann. Bei vergleichenden Versuchen mit verschiedenem Destillationstempo wurde bei ein und demselben Öl zwischen 6 und 30 % Rückstand erhalten [1]).

Nach dem Erkalten wägt man den Kolben mit dem Destillationsrückstand, der bei guten Ölen von dicker, zäher, breiartiger Beschaffenheit ist und 6 bis 8, höchstens 10 % des angewandten Öls ausmacht. Der Rückstand kolophonhaltiger Öle ist hart, spröde, glasartig und zerbrechlich, und seine Menge ist dem Kolophoniumgehalt entsprechend größer.

Anstatt das Öl zur Untersuchung abzuwiegen, kann man auch 50 ccm davon mit einer Pipette abmessen und das Destillat in einem graduierten Zylinder auffangen. Zieht man die Anzahl der übergegangenen ccm von 50 ab, so erhält man den Rückstand hinreichend genau.

Das Petroleum wird im Destillat nachgewiesen. Dieses ist bei reinen Ölen in 70- und 80 %igem Alkohol klar löslich; bei Gegenwart von Petroleum wird aber keine vollständige Lösung [2]) erzielt; die anfangs milchige Flüssigkeit klärt sich beim Stehen, und das oben schwimmende Petroleum kann abgeschöpft und durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpetersäure erkannt werden. (Vgl. Bd. I, S. 791.)

Um Cassiaöl ohne größeren Substanzverlust auf Kolophonium zu prüfen, läßt H. Gilbert [3]) die Rückstandsbestimmung auf einem Uhrglase vornehmen, das mit einigen Grammen des Öls

[1]) W. Treff, Zeitschr. f. angew. Chem. 39 (1926), 1308.

[2]) Wie vorher erwähnt wurde, löst sich Cassiaöl, das Petroleum neben dem Kolophoniumzusatz enthält, in 80 %igem Alkohol auf, während reinem Cassiaöl zugesetztes Petroleum von 80 %igem Alkohol als Öltropfen abgeschieden wird.

[3]) Chem.-Ztg. 13 (1889), 1406.

im Trockenschränkchen bei einer Temperatur von 110 bis 120° bis zum konstanten Gewicht erwärmt wird.

Auch gibt die Bestimmung der Säurezahl nach Gilbert brauchbare Resultate, um Kolophonium nachzuweisen. Ein Öl mit einem Verdampfungsrückstand von 6 % hatte die Säurezahl 13. Nachdem darin 20 % Kolophonium (S. Z. 150) aufgelöst war, stieg die Säurezahl auf 40. Ein Cassiaöl mit 28 % Rückstand hatte die Säurezahl 47.

Nach Hirschsohn[1]) eignet sich alkoholische Bleiacetatlösung durch ihre Eigenschaft, mit Kolophoniumlösungen Niederschläge zu bilden, auch zur Erkennung dieses Harzes in Cassiaöl. Zu dem Zwecke setzt man zu einer Lösung von 1 Vol. Cassiaöl in 3 Vol. 70 %igen Alkohols tropfenweise bis zu einem halben Volumen einer bei Zimmertemperatur gesättigten (frisch bereiteten) Lösung von Bleiacetat in 70 %igem Alkohol hinzu. Entsteht hierbei ein Niederschlag, so ist das Öl mit Kolophonium verfälscht. Auf diese Weise sollen noch 5 % Kolophonium erkannt werden können. Die Probe ist aber nicht immer ganz eindeutig.

Nach einem englischen Fachblatt[2]) soll diese Reaktion auch zur quantitativen Bestimmung des Kolophoniums brauchbar sein. Es werden zu diesem Zweck 5 g Öl in 20 ccm 70 %igen Alkohols gelöst und mit 10 ccm oder nötigenfalls auch mehr Bleiacetatlösung versetzt, der Niederschlag auf einem mit ausgeglühtem Asbest beschickten Gooch-Tiegel gesammelt, mit 70 %igem Alkohol gewaschen und bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Durch Zusatz von Bleiacetatlösung zum Filtrat überzeugt man sich noch besonders, daß alles vorhandene Harz ausgefällt worden ist.

Bei einem mit 10 % Kolophonium versetzten Cassiaöl wurden auf diese Weise 10,6 % Niederschlag gefunden, bei einem Gehalt von 15 % Harz betrug die Niederschlagsmenge 15,2 % und bei einem Gehalt von 20 % Harz 19,7 %. Zwei reine Cassiaöle, die 92 und 88 % Aldehyd enthielten und Säurezahlen von 6 und 13 aufwiesen, gaben keine Fällung mit Bleiacetat, drei andre gaben 10,1, 10,6 und 10,1 %. Der Aldehydgehalt war hier 82, 72 und 73 % und die Säurezahlen 27, 23 und 29.

NACHWEIS KLEINER ALKOHOLMENGEN[3]). Als gegen Ende des Jahres 1927 zunächst in London und später auch in New York

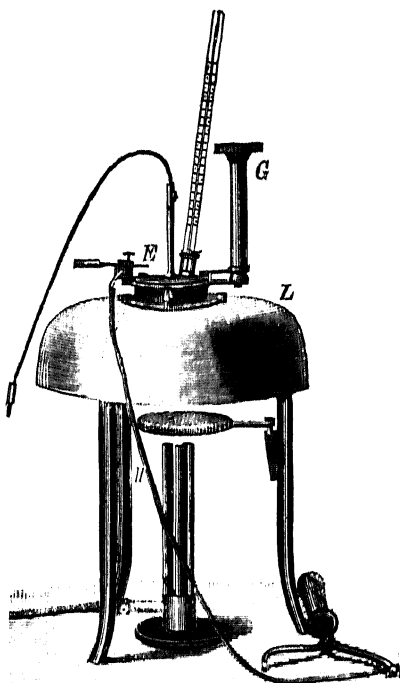
[1]) Pharm. Zeitschr. f. Rußland **29** (1890), 255.

[2]) Perfum. Record **5** (1914), 264.

[3]) Mitteilung aus dem Analytischen Laboratorium der Schimmel & Co. Aktiengesellschaft in Miltitz bei Leipzig, Juli 1928. — Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 14. Vgl. auch A. Chiris, Les Parfums de France **6** (1928), 275.

von den Zollbehörden Cassiaöllieferungen beanstandet worden waren, weil die Öle kleine Mengen Spiritus enthielten, verursachte dies vor allem bei den Einkäufern in China große Beunruhigung. Es wurde nämlich verlangt, daß bei weiteren Verschiffungen bindende Garantien für absolute Alkoholfreiheit der Öle gegeben werden sollten, worauf sich die Verkäufer aber nicht einlassen konnten, da sie nicht in der Lage waren, so geringe Mengen von Alkohol, wie sie hier in Frage kamen — es handelte sich um etwa 2 bis 5 % — überhaupt nachzuweisen.

Fig. 40.

Die Einkäufer in China sind daran gewöhnt, ihre Wahl lediglich auf Grund des Bisulfittestes zu treffen, was unter den obwaltenden Verhältnissen insofern seine Nachteile hat, als dabei etwa vorhandener Alkohol als Zimtaldehyd mitbestimmt wird. Dies muß dann selbstverständlich zu Fehlschlüssen und infolgedessen zu falschen Bewertungen führen, indem Öle mit weniger als 80 % Zimtaldehyd durch entsprechenden Alkoholzusatz als 80- bis 85 %ige Ware „eingestellt" werden können. Das sind natürlich unhaltbare Zustände, und es ist begreiflich, wenn seitens der Käufer hiergegen energisch Front gemacht wird.

Da die üblichen Methoden zum Nachweis von Alkohol in kleinen Mengen beim Cassiaöl entweder versagen oder doch nur schwierig auszuführen sind, haben Schimmel & Co. für diesen Zweck die Ermittlung des Flammpunktes vorgeschlagen, da selbst kleinste Alkoholmengen den Flammpunkt empfindlich beeinflussen. Schimmel & Co. benutzten für ihre Versuche den bekannten Flammpunktsprüfer von Pensky-Martens (Fig. 40).

Zur Ausführung der Bestimmung füllt man den Behälter mit dem vorher mit entwässertem Natriumsulfat gut getrockneten Cassiaöl bis zur Marke, verschließt mit dem Deckel, so daß die Einschnitte in die für die Gabel bestimmten Haken eingreifen, und bringt den Einsatz mittels der Gabel in den Dreifuß. Hierauf setzt man das Thermometer ein und heizt zunächst mit großer direkter Flamme, bis man etwa 20 bis 30° unterhalb des zu erwartenden Flammpunkts gekommen ist. Erst jetzt wird das vorher nach außen gedrehte Drahtnetz über die Flamme gebracht und diese so reguliert, daß das Thermometer in 30 Sekunden höchstens um 2 Grad steigt. Nun wird in Abständen von je 30 Sekunden die Zündung durch Drehung der Fiberschraube betätigt und das Zündflämmchen, das die Größe einer Erbse haben soll, eine Sekunde lang in das Ölgefäß eingesenkt. Diejenige Temperatur, bei der ein deutliches Aufflammen der Dämpfe eintritt, ist der Flammpunkt.

Ein manchmal beim Eintauchen stattfindendes einfaches Verlöschen des Flämmchens rührt von dem trotz guten Trocknens fast stets noch in Spuren vorhandenen Wasser her und ist belanglos. Es ergibt sich aber daraus, wie notwendig ein vorheriges gründliches Trocknen des Öls ist. Bei spiritushaltigen Ölen tritt dieses Verlöschen übrigens nicht ein.

Während des Anheizens wird der Rührer in Bewegung gesetzt, indem man den Spiraldraht zwischen Daumen und Zeigefinger herumrollt. Solange die Zündflamme eintaucht, unterbricht man das Rühren.

Bei reinem Zimtaldehyd wurde auf diese Art ein Flammpunkt von 118° und bei rektifiziertem und somit unbedingt alkoholfreiem Cassiaöl ein solcher von 117°[1]) ermittelt. Zusätze von 90%igem Alkohol beeinflußten den Flammpunkt folgendermaßen:

Zimtaldehyd	+ 1%	Alkohol	Flammpunkt	73°
„	+ 3%	„	„	48°
„	+ 5%	„	„	39°
Cassiaöl, rekt.	+ 1%	„	„	70°
„ „	+ 3%	„	„	45°.

Für die Praxis dürfte es genügen, bei Cassiaölen einen Flammpunkt von nicht unter 75° zu verlangen. Das gewährt zwar keine absolute Alkoholfreiheit, schützt aber wenigstens vor irgendwie nennenswerten Zusätzen.

VERFÄLSCHUNG MIT PHTHALSÄUREESTER. Eine solche ist von Schimmel & Co.[2]) festgestellt worden.

[1]) Im Verlauf weiterer zahlreicher Bestimmungen haben Schimmel & Co. bei selbst rektifizierten, in jeder Hinsicht einwandfreien Cassiaölen Flammpunkte bis herab zu 97°, einmal sogar 89°, beobachtet. Sie erklären sich diesen Wechsel dadurch, daß manchmal mehr und manchmal weniger Vorlauf bei der Rektifikation des Öls verloren geht. Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 17.

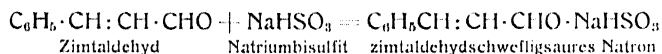
[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1919**, 12.

Das untersuchte Öl erwies sich schon durch das viel zu hohe spezifische Gewicht (d_{15° 1,1108) und vor allem durch den ganz ungenügenden Aldehydgehalt (ca. 15 %) als verfälscht, über die Art der Verfälschung gab aber erst eine Verseifung Aufschluß. Während nämlich Cassiaöl nur wenig verseifbare Anteile enthält, wies das Muster eine Esterzahl von 390,5 auf. Die aus der Verseifungslauge abgeschiedene Säure wurde an ihrem Schmelzpunkt (195 bis 197°) als Phthalsäure erkannt, außerdem lieferte sie ein aus feinen Nadeln bestehendes Sublimat, das bei 130° schmolz und mit Phthalsäureanhydrid identisch war. Damit war das Verfälschungsmittel als Phthalsäureester identifiziert. Die zugesetzte Menge belief sich auf etwa 67 %, berechnet als Phthalsäuredimethylester.

ALDEHYDBESTIMMUNG. Da die Güte des Cassiaöls von seinem Gehalt an Zimtaldehyd abhängt, so ist die Bestimmung dieses Körpers für die Wertbemessung von größter Wichtigkeit. Die Ausführung der von Schimmel & Co.[1]) angegebenen und jetzt im Handel allgemein gebräuchlichen[2]) Bisulfitmethode ist im I. Bande, S. 739 beschrieben.

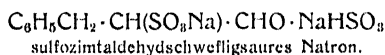
Genau genommen erhält man nach diesem Verfahren Volum- und nicht Gewichtsprozente. Da jedoch die spez. Gewichte der aldehydischen wie nicht aldehydischen Bestandteile beim Cassiaöl fast genau gleich sind, so sind Gewichts- und Volumprozente praktisch identisch.

Der bei der Aldehydbestimmung in Betracht kommende chemische Vorgang verläuft folgendermaßen[3]): Zunächst bildet sich durch Einwirkung von 1 Mol. Zimtaldehyd auf 1 Mol. Natriumbisulfit das normale, in Wasser nicht lösliche Doppelsalz.

$$\underset{\text{Zimtaldehyd}}{C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO} + \underset{\text{Natriumbisulfit}}{NaHSO_3} = \underset{\text{zimtaldehydschwefligsaures Natron}}{C_6H_5CH:CH \cdot CHO \cdot NaHSO_3}$$

Diese Doppelverbindung zerfällt beim Kochen mit Wasser, indem aus 2 Molekülen je ein Molekül Zimtaldehyd und sulfozimtaldehydschwefligsaures Natron entstehen.

$$\underset{\text{zimtaldehydschwefligsaures Natron}}{2\,C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO \cdot NaHSO_3} = \underset{\text{Zimtaldehyd}}{C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO} +$$

$$\underset{\text{sulfozimtaldehydschwefligsaures Natron.}}{C_6H_5CH_2 \cdot CH(SO_3Na) \cdot CHO \cdot NaHSO_3}$$

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. 1890, 12.

[2]) Bei der Beschreibung seiner Reise in die Cassiadistrikte erwähnt O. Struckmeyer, daß er im Innern Chinas auf einer Cassiaplantage in der Nähe von Lotingtschou die von Schimmel & Co. empfohlenen Gerätschaften zur Aldehydbestimmung gefunden habe. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 12.

[3]) F. Heusler, Berl. Berichte 24 (1891), 1805; Bericht von Schimmel & Co. April 1890, 13.

Um den gesamten Aldehyd in diese wasserlösliche Verbindung überzuführen, muß man also einen Überschuß von Natriumbisulfit (2 Mol.) anwenden.

Die Salze der sulfozimtaldehydschwefligen Säure sind in Wasser leicht löslich *und beim Kochen beständig. Sie zerfallen erst bei der trocknen* Destillation oder beim Erhitzen mit Natronlauge oder Schwefelsäure.

Gut geeignet zur Bestimmung des Zimtaldehyds ist auch die im I. Bande, S. 741 beschriebene Sulfitmethode.

Der Aldehydgehalt eines guten Cassiaöls beträgt mindestens 80 %, ist aber nur in seltenen Fällen höher als 90 %. Es sind jedoch auch schon Öle aus China gekommen, die nur 35 bis 50 % Aldehyd enthielten, bei denen aber eine Verfälschung nicht nachweisbar war. Nach Angabe der Chinesen waren diese Öle aus jungen Blättern destilliert worden, eine Behauptung, deren Richtigkeit sich natürlich nicht kontrollieren läßt.

Von Ölen mit einem Aldehydgehalt unter 40 % nimmt man entweder nur 5 ccm zur Bestimmung oder man benutzt Kölbchen, deren Hals etwas über 10 ccm faßt und eine Einteilung von 0 bis 10 trägt.

DIE AUS DEN EINZELNEN TEILEN DES CASSIASTRAUCHS GEWONNENEN ÖLE.

Sämtliche Teile des Cassiastrauchs liefern Öle von hohem Aldehydgehalt[1]. Die, wenn auch nur geringen Verschiedenheiten der spez. Gewichte deuten jedoch darauf hin, daß die nichtaldehydischen Bestandteile teilweise abweichend zusammengesetzt sein müssen. Für die Cassiaölgewinnung kommen, wie bereits erwähnt, nur die Blätter und Zweige in Betracht, da die Rinde und die sogenannten Blüten zu hoch im Preise stehen, während Blütenstengel nicht in genügenden Mengen aufzutreiben sind. Nicht ausgeschlossen ist natürlich, daß gelegentlich auch alle diese Pflanzenteile mitdestilliert werden.

1. Öl der Cassiarinde, der *Cassia lignea* des Handels. Ausbeute 1,2 %; d_{15° 1,035; Aldehydgehalt 88,9 %.

2. Öl der sogenannten Zimtblüten, der *Flores Cassiae* des Handels. Ausbeute 1,9 %; d_{15° 1,026; Aldehydgehalt 80,4 %.

3. Öl der Blütenstengel. Ausbeute 1,7 %; d_{15° 1,046; Aldehydgehalt 92 %.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1892, 12.

4. Öl der Blätter. Ausbeute 0,54 %; d_{15° 1,056; Aldehydgehalt 93 %.

5. Öl der Zweige. Ausbeute 0,2 %; d_{15° 1,045; Aldehydgehalt 90 %.

6. Öl aus einem Gemisch von Blättern, Blattstielen und jungen Zweigen. Ausbeute 0,77 %; d_{15° 1,055; Aldehydgehalt 93 %.

7. Das Öl der Wurzelrinde enthält gleichfalls Zimtaldehyd[1]).

Da das Öl des Handels aus demselben Material wie Nr. 6 destilliert wird, so müßte es sich in seinen Eigenschaften diesem nähern. Daß die Handelsöle diese Qualität aber niemals erreichen, liegt wohl an der rohen, in China üblichen Bereitungsweise über freiem Feuer.

Produktion und Handel. Das wichtige Gewürz Cassia, zum Unterschied von andern Zimtsorten im Handel gewöhnlich *Cassia lignea* genannt, wird auf einem verhältnismäßig beschränkten Gebiete in den chinesischen Provinzen Kwang-si und Kwang-tung gewonnen. Die Cassiagebiete befinden sich zwischen dem 110. und 112. Grad östlicher Länge, sie werden begrenzt im Norden vom Si-kiang oder Westfluß und erstrecken sich im Süden bis 23° 3′ nördlicher Breite. Die hauptsächlichsten Pflanzungen sind in der Umgegend von Tai-wo, Yung und Sih-leong am Sang-kiang, außerdem bei Lotingtschou am Lintanfluß.

Im Handel genießt die Tai-wo-Ware den Vorzug. Die erzeugte Menge Cassia schwankt zwischen 50000 und 80000 Piculs oder 3000000 bis 4800000 Kilo im Jahr. Hauptmärkte sind Canton und Hongkong. Von letzterem Platz wurden im Jahre 1896 54032 Piculs verschifft.

Die Destillation des Cassiaöls findet innerhalb der obengenannten Gebiete statt. Als Material dienen die bei der Gewinnung der *Cassia lignea* abfallenden Blätter, Blattstiele und Zweige des Cassia-Strauches. Während die Cassia-Rinde in Dschonken auf dem natürlichen Wasserweg, dem Si-kiang, nach Canton gelangt, wird das Cassiaöl infolge des hohen Zolles, den die Likinstationen auf dem Wege nach Canton auf diesen Artikel erheben, in den bekannten Bleigefäßen über die Berge nach

[1]) Verslag 's Lands Plantentuin te Buitenzorg 1895, 39.

Pak-hoi und von da zu Schiff nach Hongkong, dem Hauptstapelplatz, geschafft. Welche Mengen Cassiaöl gewonnen werden, läßt sich nicht angeben; auch sind Zahlen über die Ausfuhr nicht zu erhalten, da die chinesische Ausfuhrstatistik alle ätherischen Öle mit Ausnahme des Campheröls zusammenfaßt[1]).

Das Cassiaöl, dessen immer wiederkehrende Verfälschungen den Handelsverkehr dauernd beunruhigen, hat seit der Einführung des synthetischen Zimtaldehyds stark an Bedeutung eingebüßt.

381. Japanisches Zimtöl.

Die verschiedenen Teile von *Cinnamomum Loureirii* Nees[2]) werden in China und Japan als Zimt benutzt. Der „*Nikkei*" genannte Baum findet sich in den heißesten Gegenden Japans, nämlich in den Provinzen Tosa und Kii. Sowohl aus den ober- als auch aus den unterirdischen Teilen der Pflanze sind ätherische Öle hergestellt und untersucht worden.

1. ÖL AUS BLÄTTERN UND JUNGEN ZWEIGEN.

Das in einer Ausbeute von etwa 0,2 % gewonnene Öl ist von hellgelber Farbe und besitzt einen angenehmen, an Citral und Ceylon-Zimtöl erinnernden Geruch. Die Eigenschaften eines von Schimmel & Co.[3]) untersuchten Öls waren folgende: d_{15° 0,9005, $\alpha_D - 8°45'$, S. Z. 3,01, E. Z. 18,6, löslich in 2 bis 2,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols mit Opalescenz, klar löslich im gleichen Volumen u. m. 80 %igen Alkohols. Das Öl enthielt 27 % Aldehyde, größtenteils Citral (Smp. der α-Citryl-β-naphthocinchoninsäure 199°). Beim Fraktionieren der nicht aldehydischen Anteile wurden Cineol und Linalool (d_{15° 0,8724; $\alpha_D - 17°$;

[1]) Zander, Weltproduktion und Welthandel von ätherischen Ölen. Berlin 1928, S. 203.

[2]) Der in Tongkin und Annam gewonnene Zimt, der nach früheren Angaben (vgl. Cayla, Journ. d'Agriculture tropicale 9 [1909], 164; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 128) von *C. Loureirii* abstammen sollte, kommt nach E. Perrot und P. Eberhardt (Bull. Sciences pharmacol. 16 [1909], Nr. 10 u. 11; Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 27) von Varietäten von *Cinnamomum obtusifolium* Nees her. Vgl. auch: Bull. Economique de Madagascar 2. trimestre 1922; Les Parfums de France 1923 Nr. 8, S. 239; Bericht von Schimmel & Co. 1924, 95.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 100.

$n_{D20°}$ 1,46387) gefunden; von letzterer Verbindung dürften wenigstens 40 % in dem Öl enthalten sein.

Im Öl der Blätter fand K. Keimatsu[1]) neben Citral auch Eugenol.

2. ÖL DER STÄMME.

Es enthält nach K. Keimatsu[1]) als Hauptbestandteil Zimtaldehyd, neben geringen Mengen Eugenol.

3. ÖL DER WURZELN.

Bei der Destillation der Wurzelrinde, *„Komaki"*, erhielt Shimoyama[2]) 1,17 % eines leicht gelblichen, stark lichtbrechenden Öls von $d_{15°}$ 0,982. Wie das echte Zimtöl enthält es Zimtaldehyd. Der mit Kaliumbisulfit nicht reagierende Teil riecht nach Lavendel, siedet bei 175 bis 176°, enthält, wie aus der Analyse hervorgeht, 87,78 % C und 11,33 % H und besteht demnach aus einem Terpen.

Keimatsu[3]) wies darin außerdem nach: Camphen, Cineol und Linalool.

382. Öle der Rinde von Cinnamomum kiamis.

Aus der sogenannten Massoirinde von *Cinnamomum kiamis* Nees (*C. Burmanni* Blume), einem im ganzen Malayischen Archipel verbreiteten Baume, destillierte Bonastre[4]) ein Öl, das sich in ein leichtes und ein schweres Öl teilte und einen Campher abschied. Das leichte Öl war fast farblos, dünnflüssig, ähnlich wie Sassafras riechend; das schwere Öl war dickflüssiger und weniger flüchtig, roch schwächer und schmeckte stark nach Sassafras. Der Massoicampher, ebenfalls schwerer als Wasser, bestand aus einem weißen, sich weich anfühlenden, geruchlosen und fast geschmacklosen Pulver, das sich in heißem Weingeist und in Äther löste.

Schimmel & Co.[5]) erhielten aus zwei von Timor und Celebes stammenden Rinden bei der Destillation 0,5 % eines bräunlichgelben Öls von ähnlichem, aber weniger feinem Geruch wie

[1]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1906**, 105; Apotheker-Ztg. **21** (1906), 306.
[2]) Mitt. der med. Fak. Tokio, Bd. III, Nr. 1; Apotheker-Ztg. **11** (1896), 537.
[3]) Journ. pharm. Soc. of. Japan **1906**, 105; Apotheker-Ztg. **21** (1906), 306.
[4]) Journ. de Pharm. **15** (1829), 204.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 105.

Ceylon-Zimtöl. Auch in den Konstanten waren Unterschiede von letzterem vorhanden: d_{15° 1,0198, α_D — 1° 50′, n_{D20° 1,58282, löslich in 0,8 u. m. Vol. 80 %igen Alkohols, nicht klar löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols. Der Gehalt an Zimtaldehyd wurde mit neutralem Natriumsulfit zu 77 % gefunden, während eine Bestimmung mit Bisulfit etwa 80 % ergab, doch war das Resultat im letzteren Falle sehr ungenau, wahrscheinlich infolge der gleichzeitigen Gegenwart von andern Aldehyden, deren Bisulfitverbindungen sich aus der Lösung wieder ausschieden und ein genaues Ablesen verhinderten. Eine außerdem noch mit 3 %iger Natronlauge vorgenommene Phenolbestimmung ergab einen Phenolgehalt von rund 11 %. Beim Schütteln mit der Natronlauge hatte sich ein Teil des Öls emulgiert, so daß auch hier ein genaues Ablesen der nicht in Reaktion getretenen Ölanteile unmöglich wurde; der angegebene Wert ist daher nur annähernd richtig.

Das Öl ist kein geeigneter Ersatz für Ceylon-Zimtöl, weil es nach Fettaldehyden (Heptyl- und Octylaldehyd) schmeckt und einen cassiaölartigen Nachgeschmack hinterläßt.

383. Culilawanöl.

Das Öl der Culilawanrinde von *Cinnamomum culilawan* Blume wurde zuerst im Jahre 1824 von Schloß[1]) dargestellt, der es als ein nach Nelken- und Cajeputöl riechendes Öl beschreibt.

Die Ölausbeute beträgt 4 %. d_{15° 1,051; löslich in 3 und mehr Vol. 70 %igen Alkohols[1]).

Der Hauptbestandteil[2]) ist Eugenol (Benzoyleugenol, Smp. 70 bis 71°), und zwar wurden davon in einem Öle nach dem Thomsschen Verfahren rund 62 % ermittelt. Ein zweiter, bei 249 bis 252° siedender Anteil ist Methyleugenol (Monobrommethyleugenoldibromid, Smp. 78 bis 79°; Veratrumsäure, Smp. 179 bis 180°). Die von 100 bis 125° (10 mm) siedende Fraktion enthält möglicherweise Terpineol.

384. Öl von Cinnamomum Wightii.

Die Rinde des in den gebirgigen Gegenden des südlichen Indiens wachsenden *Cinnamomum Wightii* Meißn. gab bei der

[1]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 8, II (1824), 106.

[2]) E. Gildemeister u. K. Stephan, Arch. der Pharm. 235 (1897), 583.

Destillation 0,3 % Öl, das von 130 bis 170° siedete, und dessen spez. Gewicht 1,010 bei 15° betrug.

Als Stammpflanze dieser Rinde war zuerst fälschlich *Michelia nilagirica* genannt worden[1]).

385. Öl von Cinnamomum Oliveri.

Aus der Rinde des in Australien „Black", „Brown", „White" oder „Brisbane Sassafras" genannten Baumes *Cinnamomum Oliveri* Bail., erhielt R. T. Baker[2]) bei der Destillation mit Wasserdampf 0,75 bis 1 % Öl von goldgelber Farbe und sehr angenehmem Geruch. d 1,001; $\alpha_D + 22$ bis $+ 22,3°$. Bei der Destillation ging das Öl zwischen 213 bis 253° über; 54 % siedeten zwischen 230 und 253°.

Die niedrigst siedende Fraktion gab die Jodol-Cineol-Reaktion. Mit Lauge wurde eine kleine Menge eines Eisenchlorid blau färbenden Phenols — vermutlich Eugenol — isoliert. Bisulfit entzog dem Öle ca. 2 % eines nach Zimt riechenden Aldehyds, der wahrscheinlich mit Zimtaldehyd identisch ist.

Beim Abkühlen auf —12° schieden sich aus dem Öl Kristalle aus, die jedoch, nachdem das Öl aus der Kältemischung genommen war, bald wieder schmolzen (Safrol?).

Die Blätter dieses früher irrtümlich als *Beilschmiedia obtusifolia* bezeichneten Baumes geben bei der Destillation (Ausbeute 770 Unzen aus einer Tonne) ein ausgesprochen nach Sassafras riechendes Öl[3]), das nach Baker[4]) ziemlich viel Campher enthält[5]).

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1887, 36 und April 1888, 46.

[2]) Proceed. Linnean Soc. of N. S. W. 1897, Part 2, p. 275; Pharm. Ztg. 42 (1897), 859.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1887, 38.

[4]) Journ. Soc. chem. Industry 20 (1901), 169.

[5]) Die *Cinnamomum*-Arten Australiens sind von R. T. Baker in Bd. 13 der „Australasian Association for the Advancement of Science" (1. Mai 1912) beschrieben worden. Baker gründet seine Klassifizierung nicht allein auf morphologische Merkmale, sondern auch auf die Anatomie der Rinden und die Chemie des Holzes und der aus den Blättern und den Rinden gewonnenen Öle. Als bedeutsames und praktisch wichtiges Unterscheidungsmerkmal fand Baker, daß, in ähnlicher Weise wie vor Jahren von ihm und Smith bei den einzelnen *Eucalyptus*-Arten beobachtet wurde, auch bei den *Cinnamomum*-Arten Beziehungen zwischen dem Verlauf der Blattnerven und der chemischen Zusammensetzung des ätherischen Öls der Blätter bestehen. Bei den bisher in Europa und Australien untersuchten *Cinnamomum*-Arten wurde festgestellt, daß die campherhaltigen unter ihnen fiedernervige Blätter besitzen, während handnervige Blätter ein campherfreies Öl liefern. Die Bedeutung dieses Unter-

Die Rinde von *Beilschmiedia obtusifolia* ist nach demselben Autor[1]) geruchlos.

Zu ganz andern Resultaten ist G. W. Hargreaves[2]) gekommen, als er das Öl eingehend untersuchte. Cineol, Zimtaldehyd und Eugenol konnte er nicht nachweisen. Auch die Angabe von Smith, nach der das Öl keine niedrig siedenden Terpene enthalte, vermochte er nicht zu bestätigen. Smith hatte die Bestandteile meistens nur durch Farbreaktionen oder durch den Geruch nachgewiesen und weder Analysen ausgeführt noch Derivate dargestellt.

Hargreaves erhielt aus der Rinde 2,47 % Öl ($d_{23°}$ 1,030; $n_{D23°}$ 1,5156), das er durch wiederholte Fraktionierung bei 30 mm in Anteile vom Sdp. bis 90°, vom Sdp. 90 bis 120°, vom Sdp. 120 bis 135° und vom Sdp. 135 bis 155° zerlegte.

In den ersten Fraktionen wies er α-Pinen durch das bei 108° schmelzende Nitrosochlorid nach. Die zweite Fraktion enthielt d-Campher (Sdp. 204°; Oxim, Smp. 119°). In der dritten Fraktion war Safrol (Smp. 8°; $d_{18°}$ 1,09; $n_{D20°}$ 1,535) vorhanden, das durch die Darstellung des α-Nitrosits (Smp. 129 bis 130°) näher gekennzeichnet wurde. Die höchstsiedende Fraktion enthielt Methyleugenol, das bei 146 bis 147° (30 mm) und bei 244° (gew. Druck) siedete, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Veratrumsäure (Smp. 179°) lieferte und ein Tribromderivat vom Smp. 77 bis 78° bildete. Die über 150° (30 mm) siedenden Anteile des Öls schienen in der Hauptsache aus Methyleugenol zu bestehen, denn sie lieferten bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat als Hauptprodukt Veratrumsäure.

Die quantitative Zusammensetzung des Rindenöls war etwa folgende: 12 bis 15 % α-Pinen, 18 bis 20 % Campher, 25 bis 27 % Safrol und 40 bis 45 % Methyleugenol.

schiedes liegt auf der Hand. In seinen *Cinnamomum*-Bäumen hat Australien eine noch ungenützte einheimische Quelle für Campher. So wurde aus den Blättern von *C. Oliveri* eine hohe Campherausbeute erhalten, auch das Holz und die Rinde enthalten diesen Körper. *C. Laubatii* (s. Anm. 2, S. 645), eine noch wenig gekannte Spezies, und einige andre Arten scheinen ebenfalls campherhaltig zu sein. Die bisherigen Ergebnisse haben Veranlassung gegeben, *Cinnamomum*-Bäume an der Nordküste zur Campher- und Ölgewinnung anzubauen, man hat aber nichts weiter darüber gehört. Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 38.

[1]) Pharmaceutical Journ. **63** (1899), 330 u. 326.

[2]) Journ. chem. Soc. **109** (1916), 751.

In dem Öl der Blätter wies Hargreaves nach: α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 103°), Phellandren (?), d-Campher, ein Phenol $C_{10}H_{15}O_2$ und einen grünen Körper vom Sdp. 263°. Die quantitative Zusammensetzung war: 25 % α-Pinen und Phellandren (?), 60 % d-Campher, sowie 15 % Phenole und andre Körper.

Merkwürdigerweise kommt Safrol in dem Blätteröl nicht vor. Einer ähnlichen Erscheinung begegnet man beim Campheröl, bei dem das Safrol einen Bestandteil des Holzöls, nicht aber des Blätteröls bildet.

386. Öl von Cinnamomum pedatinervium.

Die Rinde des auf den Fidschi-Inseln heimischen Baumes[1]) *Cinnamomum pedatinervium* Meißn. gibt nach E. Goulding[2]) bei der Destillation mit Wasserdampf 0,92 % eines gelblichbraunen Öls von angenehm würzigem Geruch. $[\alpha]_D$ — 4,96°; $n_{D15°}$ 1,4963. Unter gewöhnlichem Druck destillierte es von 180 bis 255°. V. Z. 4,4. Nach dem Acetylieren des Öls war die V. Z. auf 115,8 gestiegen, woraus sich ergibt, daß das Öl etwa 30,75 % freie Alkohole der Formel $C_{10}H_{18}O$ enthält. Aus dem Resultat einer Methoxylbestimmung ließ sich der Gehalt von 1,16 % OCH_3 berechnen.

Der Hauptbestandteil, rund 50 % des Öls, ist Safrol (Piperonal; Piperonylsäure; Safrol-α-nitrosit[3]), Smp. 129 bis 130°). 30 % bestehen aus Linalool (Citral, Citryl-β-naphthocinchoninsäure), 1 % aus Eugenol (Benzoyleugenol, Smp. 70°) und etwa 3 % wahrscheinlich aus Eugenolmethyläther. Außerdem sind 10 bis 20 % unbekannte, zwischen 167 und 172° siedende Terpene, die ein flüssiges Dibromid lieferten, vorhanden.

387. Öl von Cinnamomum tamala.

Neben andern *Cinnamomum*-Arten liefert *Cinnamomum tamala* Nees et Eberm., ein im südlichen Asien weitverbreiteter, mittelgroßer Baum, den sog. Mutterzimt, „*Cassia lignea*", „*Xylo-*

[1]) Der Baum ist von Berthold Seemann in seiner Flora Vitiensis S. 202 beschrieben.

[2]) The constituents of the volatile oil of the bark of *Cinnamomum pedatinervium* of Fiji. Dissertation, London 1903.

[3]) A. Angeli u. E. Rimini, Gazz. chim. ital. 25 II. (1895), 200.

cassia", auch Holzcassia oder im Kleinhandel schlechtweg Cassia genannt. Die Blätter des Baumes finden noch heute in Ostindien medizinische Verwendung, kamen auch früher als schmale „*Folia Malabathri*" in den Handel, sind aber jetzt obsolet geworden. Sie enthalten ein ätherisches Öl, das von J. H. Burkill in Kalkutta destilliert und von Schimmel & Co.[1]) untersucht worden ist. Das Öl war citronengelb und von nelkenartigem, dabei schwach pfeffrigem Geruch. Es hatte folgende Konstanten: d_{15° 1,0257, $\alpha_D + 16^\circ 37'$, n_{D20° 1,52596, Phenolgehalt 78 %, löslich in 1,2 und mehr Volumen 70 %igen Alkohols. Die Phenole bestanden aus Eugenol (Benzoylverbindung, Smp. 69°); das phenolfreie Öl hatte die hohe optische Drehung $\alpha_D + 66^\circ 40'$ und gab ein festes Nitrit, das nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 113 bis 114° schmolz. Es lag demnach d-α-Phellandren vor. Seinem hohen Eugenolgehalt nach kommt es dem gewöhnlichen Ceylon-Zimtblätteröl sehr nahe.

Nach Baker[2]) enthalten die Blätter Campher.

388. Öl von Cinnamomum mindanaense.

Die mit *Cinnamomum zeylanicum* nahe verwandte Art *C. mindanaense* Elmer ist in der Umgebung von Mindanao (Philippinen) ziemlich häufig[3]). Die Rinde lieferte 0,4 % ätherisches Öl von den Eigenschaften: $d_{30^\circ}^{30^\circ}$ 0,960, α_{D30° 7,9° (+?), n_{D30° 1,5300; der Aldehydgehalt betrug etwa 60 %.

389. Öl von Cinnamomum parthenoxylon.

Aus 15,82 kg des Holzes von *Cinnamomum parthenoxylon* Meißn. wurden in Buitenzorg[4]) 124 ccm Öl gewonnen, das schwerer als Wasser war und, wie van Romburgh feststellte, in der Hauptsache aus Safrol bestand. Das Holz wird in Java *Selasian*-Holz genannt.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 124.

[2]) Ebenda April **1911**, 39. Baker spricht von *Cinnamomum Laubatii;* nach dem Index Kewensis ist *C. Laubatii* F. v. Müll. = *C. tamala* Nees et Eberm.

[3]) R. F. Bacon, Philippine Journ. of Sc. 5 (1910), A, 257; Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 42.

[4]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1909**, 64.

Ein von de Jong[1]) in Buitenzorg hergestelltes Muster dieses Öls hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 1,0799, α_D + 1° 22′, $n_{D20°}$ 1,53229, löslich in 2,6 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Es war von blaßgelber Farbe und zeigte ausgesprochenen Safrolgeruch. Die Rinde dieser *Cinnamomum*-Art enthält nach de Jong kein ätherisches Öl.

In einem früheren Buitenzorger Jahresbericht[2]) wurde ein gleichfalls aus dem Holz gewonnenes Öl beschrieben, das die Dichte 1,074 (bei 28°) zeigte und auch zum größten Teile aus Safrol bestand. Das Safrol wurde durch Überführung in Isosafrol, das das charakteristische Nitrit lieferte, gekennzeichnet. Aus dem Safrol entstand bei der Oxydation Piperonylsäure und ihr bei 126° schmelzendes Homologes.

Ein drittes, ebenfalls in Buitenzorg aus Sägespänen destilliertes Öl hatte die Eigenschaften[3]): d 1,067, α_D + 1° 3′, V. Z. 8,4, E. Z. nach Actlg. 11,8.

Zwei aus den Vereinigten Malayischen Staaten stammende Öle („*Medang Losch*"-Öle genannt) hatten nach einer im Imperial Institute in London[4]) vorgenommenen Untersuchung folgende Konstanten: $d_{15°}$ 1,103 und 1,103, α_D + 0, $n_{D20°}$ 1,538 und 1,538, E. Z. 0,8, E. Z. nach Actlg. 3,5, Erstp. + 10° und + 10,5°, löslich in 3,5 Vol. 90 %igen Alkohols bei 15°. Die fast ganz aus Safrol bestehenden Öle eignen sich nach Ansicht einiger Seifenfabrikanten zum Parfümieren von Seife nicht so gut wie reines Safrol.

390. Öl von Cinnamomum glanduliferum.

ÖL DER BLÄTTER.

Aus den Blättern von *Cinnamomum glanduliferum* Meißn. (Nepal Sassafras; Nepal camphor tree), einer in den Distrikten südlich des Himalaja wachsenden Lauracee, hat R. S. Pearson in Dehra Dun einen Campher gewonnen, der als identisch mit der japanischen Handelsware anzusehen ist Das an Schimmel & Co.[5]) übersandte Rohprodukt hatte den Schmelzpunkt 175°,

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1911, 42.

[2]) Verslag 's Lands Plantentuin te Buitenzorg 1895, 39.

[3]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1910, 49.

[4]) Bull. Imp. Inst. 23 (1925), 428.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 135.

der nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol auf 176° stieg. Die spezifische Drehung des gereinigten Camphers betrug in 55,55 %iger alkoholischer Lösung (90 %ig.) $[\alpha]_D + 46,32°$; in einer 43,91 %igen Xylollösung war sie $[\alpha]_D + 49,12°$ und fiel nach zehntägigem Stehen der Lösung auf $[\alpha]_D + 48,72°$. Das Oxim schmolz bei 118° und zeigte, wie zu erwarten, umgekehrte Drehungsrichtung, war also linksdrehend. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ließ sich ein alkoholischer Bestandteil, etwa Borneol, nicht nachweisen, das Rohprodukt bestand also lediglich aus d-Campher.

Die Blätter eines in Cannes in der Villa Rothschild befindlichen Baumes, der, wie die spätere Untersuchung[1]) lehrte, *Cinnamomum glanduliferum* Meißn. war, hatten bei der Destillation ein ätherisches Öl gegeben (Ausbeute 0,52 %), das sich durch einen ausgesprochenen Cardamomengeruch auszeichnete, $d_{15°}$ 0,9058 und 0,9031; $\alpha_D - 26° 12'$ und $- 24° 57'$; S. Z. 0,34 und 0,9; E. Z. 8,82 und 18,4; E. Z. nach Actlg. 46,9 und 55,3; löslich in 1 bis 1,5 u. m. Vol. 80 %igen Alkohols.

In den niedrigst siedenden Anteilen dieses Öls wurde α-Pinen (Smp. des Nitrolbenzylamins 123°) nachgewiesen; das Vorhandensein von Camphen ist wahrscheinlich, doch gelang dessen Nachweis — durch Überführung in Isoborneol — nicht mit Sicherheit. Weiterhin enthielt das Öl große Mengen Cineol (Smp. der Jodolverbindung 112°) und etwa 10 % l-α-Terpineol, das durch sein Phenylurethan (Smp. 113°) sowie durch das Nitrosochlorid (Smp. 112°) charakterisiert wurde. Durch Impfen der stark abgekühlten Fraktion mit festem Terpineol und längeres Stehenlassen in der Kälte wurde Terpineol vom Smp. 35° erhalten. Es ist bemerkenswert, daß in diesem Öl kein Campher enthalten war, während das von Pearson gewonnene Produkt fast ganz daraus bestand.

Durch Wasserdampfdestillation von aus Urio (Comer See) stammenden Blättern und kleinen Zweigen gewann V. Massera[2]) 0,6 % eines hellgelben, deutlich nach Campher riechenden Öls mit folgenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9024, $\alpha_{20°} - 23° 20'$, $n_{D20°}$ 1,4685,

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 84. An dieser Stelle wird als Stammpflanze irrtümlicher Weise *Laurus camphora* angegeben. Vgl. auch ebenda April **1913**, 39.

[2]) Riv. ital. delle ess. e dei profum. **4** (1922), 41.

löslich in 4,5 Vol. 80 %igen Alkohols bei 22°, S. Z. 0, V. Z. 11,16, V. Z. nach Actlg. 39,76, Alkoholgehalt 11,28 % (berechnet auf $C_{10}H_{18}O$). Pinen konnte (mittels des Nitrosochlorids) darin nicht nachgewiesen werden. Desgleichen gelang der Nachweis des wahrscheinlich anwesenden Camphens nicht (durch Darstellung von Isoborneol). Dagegen wurden die beiden bereits bekannten Verbindungen Cineol und l-α-Terpineol festgestellt.

ÖL DES HOLZES.

Das Öl des Holzes dieser Pflanze ist von S. S. Pickles[1]) dargestellt worden. Das Destillationsmaterial bestand aus kurzen, von der Rinde befreiten Holzstücken. Aus dem Holzmehl wurden 2,95 % Öl gewonnen, berechnet auf das nicht zerkleinerte Holz. Auf das Holzmehl bezogen, betrug die Ausbeute 4,16 %, also bedeutend mehr, was davon herrührt, daß das Holz während des Zerkleinerungsprozesses Feuchtigkeit verloren hatte. Das Öl bildet eine blaßgelbe Flüssigkeit, die deutlich nach Safrol und gleichzeitig nach Anis riecht: $d_{15°}$ 1,1033, $\alpha_{D20°}$ — 0° 4′, V. Z. 2,8, E. Z. nach Actlg. 7,0, löslich in 5 Vol. u. m. 80 %igen und im halben Vol. 90 %igen Alkohols. Terpene, Säuren, Alkohole, Ester, Aldehyde und Ketone sind nicht oder nur in sehr geringen Mengen anwesend. Die Hauptmenge des Öls siedet zwischen 245 und 280° und enthält sehr viel Safrol. Dieses hatte die Eigenschaften: Smp. 9°, $d_{15°}$ 1,1059, $\alpha_D \pm 0$. Es wurde durch die Oxydation zu Piperonal (Smp. 37°) und durch das α-Nitrosit (Smp. 130 bis 131°) gekennzeichnet. In einer Fraktion vom Sdp. 152 bis 157° (12 mm) fand Pickles Myristicin, das er in Dibrommyristicindibromid (Smp. 129°) und Dibrommyristicin (Smp. 52°) überführte. Die myristicinhaltige Fraktion wurde mit alkoholischem Kali erhitzt, um die Allylgruppe in die Propenylgruppe umzuwandeln. Sodann wurde die Fraktion mit Kaliumpermanganat oxydiert, wobei Myristicinaldehyd (Smp. 130°) und Myristicinsäure (Smp. 212,3°) sowie Trimethylgallussäure (Smp. 167 bis 168°) entstanden. Die Trimethylgallussäure deutet auf die Anwesenheit von Isoelemicin in der mit Kali behandelten myristicinhaltigen Fraktion hin. Man darf also annehmen, daß das ursprüngliche Öl Elemicin enthält. Die übrigen Bestandteile

[1]) Journ. chem. Soc. **101** (1912), 1433. — Bull. Imp. Inst. **10** (1912), 298.

des Öls sind freie Palmitinsäure (Smp. 62,5°), ein phenolartiger Körper und ein Gemisch von Estern der niedrig-molekularen Fettsäuren.

391. Öl von Cinnamomum Mercadoi.

Cinnamomum Mercadoi Vid. ist nach Bacon[1]) auf den Philippinen weit verbreitet. Der tagalische Name des Baumes ist *Calingag.* 25 kg Rinde eines Baumes in der Gegend von Lamao, Provinz Bataan, lieferten nach dem Mahlen 260 g = 1,04 % eines hellgelben, nach Sassafras riechenden Öls mit den Konstanten: $d_{4°}^{80°}$ 1,0461, $\alpha_{D80°}$ + 4°, $n_{D80°}$ 1,5270. Aldehyde konnten weder mit Bisulfit noch mit Phenylhydrazin nachgewiesen werden. Bei der Vakuumfraktionierung unter 10 mm Druck wurden folgende Anteile erhalten: Fr. 1 (77 g): Sdp. 119 bis 124°, $n_{D80°}$ 1,5333; Fr. 2 (9,2 g): Sdp. 124 bis 130°, $n_{D80°}$ 1,5320; Rückstand: 11,5 g, $n_{D80°}$ 1,5278. Fraktion 1 hatte nach nochmaliger Destillation bei gewöhnlichem Druck nachstehende Eigenschaften: Sdp. 235 bis 238° (760 mm), $d_{4°}^{80°}$ 1,0631, $\alpha_{D80°}$ + 0,9°, $n_{D80°}$ 1,5335. Oxydation mittels Chromsäure führte zu Piperonylsäure, Smp. 227°; Erhitzen mit alkoholischem Kali und nachfolgende Permanganatoxydation lieferte Piperonal. Hiernach ergibt sich, daß das Öl dieser *Cinnamomum*-Art große Mengen von Safrol enthält.

392. Öl von Cinnamomum pedunculatum.

ÖL DER RINDE.

Das ätherische Öl der Stammrinde von dem in Japan als *„Yabunikkei“* bekannten *Cinnamomum pedunculatum* Presl. (Nees) (*C. japonicum* Sieb.) haben Keimazu und Asahina[2]) untersucht. Das vom gewöhnlichen Zimtöl ganz verschiedene Öl hatte folgende Eigenschaften: d 0,917, $[\alpha]_D$ — 280,54′ (— 4° 40′?), S. Z. 0, V. Z. 0, V. Z. nach Actlg. 84,6. Das Öl ist reich an α-Phellandren (Nitrit, Smp. 110°) und enthält außerdem eine

[1]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 114. — Vgl. auch Luz, Americ. Perfumer 15 (1920), 216. Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 91.

[2]) The Oriental Druggist 1 (1906), Nr. 3. Yokohama; Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 112.

kleine Menge Eugenol (Benzoylverbindung, Smp. 69°) sowie Methyleugenol (Veratrumsäure, Smp. 179°).

Ein von Schimmel & Co.[1]) untersuchtes Öl hatte eine hellgelbe Farbe und die Konstanten: $d_{15°}$ 0,9316, α_D — 14°32'; nicht völlig löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols, löslich in 1,2 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols. Das Öl enthält etwa 6 % Phenole, die einen kresolartigen Geruch besitzen; die Nichtphenole enthalten Phellandren und wahrscheinlich Linalool.

Nach einer Mitteilung von Raspe & Co. in Kobe war ein aus der Stammrinde gewonnenes Öl rechtsdrehend; α_D + 28,54°.

ÖL DER BLÄTTER.

Aus den grünen Blättern hat V. Shenosaki[2]) in einer Ausbeute von 1 % ein braunes Öl destilliert, das im Geruch an Campheröl erinnerte. $d_{15°}$ 1,0603; $\alpha_{D20°}$ — 1,75°; S. Z. 0; E. Z. 5,6; E. Z. nach Actlg. 25,25. Das Öl enthält 9 % Kohlenwasserstoffe und Cineol, 3 % Eugenol, 60 % Safrol und 28 % andrer sauerstoffhaltiger Bestandteile. Wie diese Körper nachgewiesen wurden, geht aus dem Referat nicht hervor.

Bei einer andern Darstellung[3]) lieferten die trocknen Blätter 1,4 % ätherisches Öl, gleich 0,7 % auf frische Blätter berechnet ($d_{15°}$ 1,0722; Sdp. 190 bis 245°), welches Isoeugenol enthielt und bei 8° Stearopten ausschied.

393. Öl von Cinnamomum sintok.

Aus der Stammrinde von *Cinnamomum sintok* Blume[4]) ist durch Destillation in guter Ausbeute ein nach Gewürznelken und Muskatnuß riechendes Öl von $d_{27,5°}$ 1,008 erhalten worden. Nach Entfernung von 13 % Eugenol (Benzoylverbindung) siedete

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 20.

[2]) J. Chem. Ind. Jap. 18 (1915), 913; Chem. Abstr. Americ. Chem. Soc. 10 (1916), 370; Perfum. Record 7 (1916), 64.

[3]) Arbeiten von Y. Shinosaki, Bericht des Industrie-Laboratoriums (Kogyo Schikenjio) Tokio, März 1916. Yakugaku Zaschi 1906, 1095.

[4]) Verslag 's Lands plantentuin te Buitenzorg 1895, 39. Hinter dem Pflanzennamen steht ein Fragezeichen, was wohl andeuten soll, daß die botanische Bestimmung nicht ganz sicher ist.

der Rest, eine farblose, nach Muskatnuß riechende Flüssigkeit, bei 250° [1]).

Das Öl der Wurzelrinde hat einen mehr campherartigen Geruch.

394. Lawangöl.

Eine aus Niederl.-Indien unter dem Namen „*Lawang*" ausgeführte Rinde lieferte nach E. W. Mann [2]) 0,5 % eines nach Muskatnuß, Sassafras und Nelken riechenden Öls von folgenden Eigenschaften: $d_{15,5^\circ}$ 1,0104, α_{D20° — 6,97°, n_{D20° 1,5095, S. Z. 1,15, E. Z. 41,87, V. Z. nach Actlg. 121,91, lösl. in 2 Vol. 80 %igen Alkohols. Beim Erwärmen mit metallischem Natrium reagierte das Öl heftig unter Bildung einer halbfesten Masse. Sie wurde mit Äther ausgezogen, wobei eine Substanz in Lösung ging, die sich an der Luft blau färbte. Der in Äther unlösliche Teil löste sich leicht in Wasser. Aus der wäßrigen Lösung fiel beim Ansäuern ein weißer Körper aus, der aus Alkohol umkristallisiert, bei 51 bis 52° schmolz. Die Natur dieser Verbindung ist noch unbekannt.

Über die botanische Abstammung der Rinde weiß Mann nichts Bestimmtes mitzuteilen. Er erwähnt nur, daß sie, wie Holmes glaubt, wahrscheinlich von einer *Cinnamomum*- oder *Litsea*-Art stammt. Schimmel & Co.[3]) vermuteten als Stammpflanze *Cinnamomum iners* Reinw., denn für diese gibt de Clercq [4]) den malaiischen Namen *Lawang* an.

Diese Annahme ist aber durch die botanisch-pharmakognostische Untersuchung der Rinde nicht bestätigt worden. Denn obwohl die Abstammung von einer *Cinnamomum*-Art als sicher anzunehmen ist, scheint wegen der Anordnung der Steinzellen eine andre Spezies als *C. iners* vorzuliegen.

[1]) Anm. während der Korrektur. T. Karyone u. S. Morotomi gewannen durch Dampfdestillation aus der Rinde 6 % Öl. $d_{40^\circ}^{15^\circ}$ 1,0410; α_{D15° — 1,84°; n_{D15° 1,52980; S. Z. 8,5; V. Z. 11,34; Eugenolgehalt 76,4 %. Das Öl enthielt außerdem Cineol und ein Sesquiterpen. Journ. pharm. Soc. Japan **48** (1928), 79; Chem. Zentralbl. **1929**, I. 156.

[2]) Pharmaceutical Journ. **89** (1912), 145.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1912**, 79.

[4]) Nieuw plantkundig woordenboek voor Nederlandsch-Indië. Amsterdam 1909, S. 199.

395. Campheröl.

Essence de Camphre. — Oil of Camphor.

Herkunft. Der Campherlorbeer, *Cinnamomum camphora* Nees et Ebermayer (*Laurus camphora* L., ist ein stattlicher Waldbaum, dessen Heimat das südliche China, Formosa und Japan ist.

Auf Formosa, dem jetzigen Hauptproduktionslande für Campher und Campheröl, wächst der Campherbaum nicht in

Fig. 41.
Eine Allee von Campherbäumen (Ostküste von Formosa)[1]).

geschlossenen Beständen, er findet sich vielmehr immer nur in einzelnen Exemplaren; dies gilt besonders von den großen, zur Destillation geeigneten Bäumen, deren Umfang, am Fuße gemessen, oft 7 bis 12 m beträgt. Die Holzmenge, die ein solcher Riese liefert, reicht hin, eine der alten chinesischen Destillationsanlagen, wie sie jetzt noch ab und zu in Gebrauch sind, auf mehrere Jahre mit Material zur Camphergewinnung zu versorgen. Dabei pflegen die Campherarbeiter am liebsten nur die unteren

[1]) Für die Abbildungen Fig. 41 und 47 bin ich Herrn Dr. Kurt Oelsner, früher in Tahuku, zu Dank verpflichtet.

Campherbaum. (*Laurus Camphora* L.).

(Nach einem Aquarell aus der Riechstoffabteilung des Deutschen Museums in München. Stiftung der Firma Schimmel & Co.).

3 bis 4 m des Baumes zu verwenden, die oberen Teile des Stammes, ebenso wie Zweige und Blätter, die weniger reich an Campher sind, läßt man einfach verfaulen[1]). Neuerdings dürfen auf Formosa Bäume, die unter 50 Jahre alt sind, nicht gefällt werden. Da sich die Bestände an wildwachsenden Bäumen bereits sehr zu lichten beginnen, ist man in Japan und auf Formosa eifrig bestrebt, die Lücken durch Anpflanzungen auszufüllen und die Anbauflächen zu vergrößern[2]). Auch in andern für den Anbau geeignet scheinenden Weltteilen hat man angefangen, Kulturen von Campherbäumen anzulegen. Die Aussichten sind aber bei dem immer stärker werdenden Wettbewerb des synthetischen Camphers nicht besonders günstig. Mehr oder weniger ausführliche Berichte über derartige Versuche beziehen sich auf folgende Länder: Ceylon[3]), Vorderindien[4]), Hinterindien (Annam, Burma, Assam)[5]), Vereinigte Malayenstaaten[6]), Quelpart[7]), die

---

[1]) Interessante Einzelheiten über die gesamte Campherindustrie auf Formosa finden sich in dem sehr ausführlichen Werk: „The island of Formosa" von James W. Davidson, London und New York 1903, S. 397 bis 443.

[2]) Wirtschaftsdienst vom 12. November 1926. — Ind.- u. Handelsztg. 10. Juli **1926**, Nr. 158, S. 4. — Oil Paint and Drug Reporter **109** (1926), Nr. 27, S. 74. — Drug Markets **19** (1926), 555; Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 11.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 38; ebenda Oktober **1906**, 38. — Chemist and Druggist **69** (1906), 536; Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 61. — Journ. d'Agriculture tropicale **7** (1907), 58; Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 65. — J. K. Nock, Circul. and Agric. Journ. of the Roy. bot. Gardens Ceylon, **4** (1907), Nr. 3; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 47; April **1908**, 20. — Oil, Paint and Drug Reporter **74** (1908), Nr. 23, S. 52; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 21. — Diplomatic and Consular Reports Nr. 4240, Juni 1909; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 23.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 38. — Chemist and Druggist **70** (1907), 540; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 47. — Journ. Ind. Inst. Sc. 8. A. **1925**, 160; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 16.

[5]) C. Crévost, Journ. d'Agriculture tropicale **6** (1906), 105; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 39. — Nachrichten f. Handel u. Industrie **1908**, Nr. 45, S. 5; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 27. — Journ. Soc. chem. Industry **26** (1907), 889; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 47. — Journ. d'Agriculture tropicale **10** (1910), 8; Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 25. — Agricultural Bulletin of the S., and F. M. S. Aug. 1909; Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 37. — Journ. Soc. chem. Ind. **23** (1914), 1226; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1915**, 9.

[6]) s. Anm. 1 auf S. 662 (Eaton). — Bull. Imp. Inst. **14** (1916), 577; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1918**, 14.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 60. — Journ. d'Agriculture tropicale **8** (1908), 96; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 27.

Philippinen[1]), Hainan[2]), Suchum[3]), Batum[4]), Ostafrika[5]), Uganda[6]), Algerien[7]) und Südfrankreich, Mauritius[8]), Nordamerika (Texas, Florida, Michigan, Kalifornien)[9]), Westindien[10]) und endlich Italien[11]),

[1]) Oil Paint and Drug Reporter **85** (1914), Nr. 11, S. 27.

[2]) Industrie- u. Handelsztg. **1920**, Nr. 80; Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 12.

[3]) Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut, Moskau **1925**, Heft 11, S. 158; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 15.

[4]) Chem. Industrie **49** (1926), 700. — Riechstoffindustrie **1926**, 157; Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 14.

[5]) Usambara-Post, 9. Jan. 1904, Nr. 9; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 48. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 40. — Der Pflanzer **2** (1906), 333; Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 64. — Chemist and Druggist **70** (1907), 974; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 48. — Der Pflanzer **3** (1907), 317; Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 23. — Seifenfabrikant **28** (1908), 280; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 27. — Der Pflanzer **6** (1910), 86; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 26. — Chemist and Druggist **79** (1911), 18; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 24. — Der Pflanzer **10** (1914), 32; Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 37.

[6]) Bull. Imp. Inst. **23** (1925), 421. — Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 17.

[7]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. **25** (1907), 182; Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 66. — Bull. Sciences pharmacol. **14** (1907), 259. — Journ. d'Agriculture tropicale **7** (1907), 335; Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 21. — Bull. Sciences pharmacol. **26** (1919), 204; Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 13. — Parfum. moderne **14** (1921), 212; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 15. — Parfum. moderne **19** (1926), 4; Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 15.

[8]) Bull. Imp. Inst. **14** (1916), 577. — Bericht von Schimmel & Co. **1918**, 14.

[9]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 38; April **1907**, 62. — Oil Paint and Drug Reporter **71** (1907), 25; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 48. — Chemist and Druggist **72** (1908), 915; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 27. — Journ. d'Agriculture tropicale **8** (1908), 360; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 22. — Oil Paint and Drug Reporter **79** (1911), Nr. 22, S. 41; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 23. — Ztschr. f. angew. Chem. **28** (1915) III. 478. — Scientific American; Midland Drugg. and pharm. Review **49** (1915), 408; Bericht von Schimmel & Co. **1916**, 11. — Journ. ind. eng. Chemistry **9** (1917), 552; Bericht von Schimmel & Co. **1918**, 16. — Perfum. Record **10** (1919), 8, 30; Bericht von Schimmel & Co. **1919**, 12. — Journ. Soc. chem. Ind. **40** (1921), R. 388; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 15. — Drug and chemical Markets **11** (1922), 611. — Oil Paint and Drug Reporter **102** (1922), Nr. 14, S. 48 C; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 11.

[10]) West Indian Bulletin **9** (1908), 275; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 24.

[11]) I. Giglioli, La canfora italiana; Rom 1908 (300 Seiten); Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 28. — Chem. Industrie **48** (1925), 469, 603; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 15. — Chem. Industrie **49** (1926), 647; Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 13.

dessen Klima man für den Anbau des Campherbaumes noch für geeignet hält.

Die in recht großem Maßstabe in Florida durchgeführten Versuche, bei denen 1921 10000 lbs. Campher gewonnen wurden, hat man im Jahre 1922 ganz eingestellt, angeblich, weil eine durch ein Insekt, „Camphor thrip", verursachte Krankheit der Campherbäume die weitere Kultur unmöglich machte.

Die Möglichkeit des Anbaus von Campherbäumen in Italien wird teils zugegeben, teils bestritten.

Zur Vermehrung des Campherbaumes wird meistens die Aufzucht durch Samen empfohlen, jedoch hat die Erfahrung, wie J. J. Blackie, R. T. D. Graham und L. B. Stewart[1]) mitteilen, gezeigt, daß der Camphergehalt der hierbei erhaltenen Sämlinge beträchtlich variiert. Selbst wenn alle Samen z. B. von ein und derselben stark campherhaltigen Pflanze stammen, fallen die Sämlinge ganz verschieden aus. Darum hat man, um eine gleichmäßige Ausbeute an Campher zu erzielen, in manchen Gegenden Kulturen mit Hilfe von Stecklingen[2]) oder Absenkern angelegt. Nach einer Mitteilung von Crevost & de Fenis[3]) in Tonkin läßt sich der Campherbaum auf diese Weise vegetativ, ebensogut wie durch Samen vermehren. Macmillan[4]) hält zwar die Verbreitung des Baumes durch Samen für das zweckmäßigste und rentabelste Verfahren zur Errichtung einer Plantage, führt aber andererseits an, daß Wurzelstecklinge verhältnismäßig leicht Wurzel schlagen, während Zweigstecklinge (Branch cuttings) das nicht tun. Die obengenannten Verfasser haben nun im königlichen botanischen Garten von Edinburg Versuche mit Zweigstecklingen angestellt. Letztere erwiesen sich in den meisten Fällen als geeignet zur Vermehrung des Campherbaums, nur die von einem stark campherhaltigen Baume stammenden Zweigstecklinge waren zunächst unbrauchbar. Die Verfasser fanden jedoch, daß die abgeschnittenen Zweige auch dieses Campherbaums leicht Wurzel schlugen, wenn man sie vor der Entfernung von ihrer Mutterpflanze 14 Tage lang dunkel hielt. Eine solche Vorbehandlung, die bekanntlich stets anatomische Veränderungen (Etiolement) zur Folge hat, bewirkte, daß die Stecklinge unter geeigneten Bedingungen (bei 75° F. und in feuchter Umgebung) leicht Wurzeln trieben. Die so gewonnenen jungen Pflanzen enthielten in den frischen, grünen Blättern 1,2 %, in den Zweigen mit einem Durchmesser bis zu 0,5 englische Zoll 0,1 % und in den Stämmen mit einem Durchmesser von 0,5 englischen Zoll an 0,03 % Rohcampher.

---

[1]) Kew Bull. **1926**, 380.

[2]) Vgl. J. K. Nock, Circulars and Agricult. Journ. of the Roy. bot. Gardens Ceylon 4 (1907), Nr. 3, S. 13; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 47; April **1908**, 20.

[3]) Bull. éc. de l'Indochine 24 (1924).

[4]) Macmillan, Tropical gardening and planting, **1925**; Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 15.

Die Bildung des Öls in den einzelnen Organen der Pflanze ist von A. Tschirch und Homi Shirasawa[1]) teils an lebendem, teils an totem Material eingehend studiert worden.

Nach dieser Untersuchung ist der Campher das Umwandlungsprodukt eines ätherischen Öls, das in besonderen Ölzellen, und zwar in einer bestimmten, meist als Schleimmembran entwickelten Membranpartie, gebildet wird. Solche Zellen finden sich in allen Teilen des Baumes; sie entstehen schon sehr frühzeitig während der Entwicklung der Organe, enthalten aber zunächst noch kein ätherisches Öl. Dieses bildet sich vielmehr erst allmählich. Später, und zwar oft erst jahrelang nach der Entstehung des Sekretes, wird das anfangs gelbe Öl farblos und ist nunmehr sehr viel leichter flüchtig als im ersten Stadium. Außerdem erlangt es jetzt die Fähigkeit zu kristallisieren und Campher abzuscheiden. Das in den Ölzellen gebildete, sehr leicht flüchtige, farblose Öl durchdringt nun offenbar den ganzen Holzkörper, und sein Dampf gelangt daher auch in dessen Höhlen und Spalten. Hier sind die Bedingungen der Kristallisation besonders günstig, und so findet man denn vornehmlich in den Spalten des Holzkörpers reichliche Kristallabscheidungen von Campher. Sie sind aber nicht an dieser Stelle gebildet, sondern befinden sich an sekundärer Lagerstätte; denn die Campherbildung selbst erfolgt in den Ölzellen.

Zu teilweise andern Ergebnissen kam Tomizo Yahagi[2]) bei seiner Untersuchung über den Ursprung des Camphers in der Campherpflanze.

Sie wurde ausgeführt an Pflänzchen, die aus Samen gezogen waren, und deren verschiedene Teile in verschiedenen Wachstumsperioden geprüft wurden. Es stellte sich heraus, daß der Campher, im Gegensatz zu der früheren Annahme, schon in den Keimlingen gebildet wird, und zwar in Ölzellen, deren innere Wand mit einer Substanz ausgekleidet ist, die die Reaktionen einer Peroxydase, also eines Enzyms, zeigt. Zuerst sind Spuren von Ölteilchen zu beobachten, die sich später zu Tropfen sammeln und schließlich den gesamten Inhalt der Ölzellen bilden. Die Menge des gebildeten Camphers und des Öls hängt von der Wachstumsintensität des Baumes ab, und zwar so, daß an den Stellen, wo das Wachstum am stärksten ist, die größte Menge Campher gefunden wird. Die Bildung der Ölsubstanz ist, entgegen der Ansicht von Shirasawa, in allen wachsenden Teilen des Baumes beobachtet worden, besonders in denjenigen Gewebeteilen des Holzes, die unterhalb der Cambialschicht liegen. Der Saft des Campherbaumes enthält keine wahrnehmbaren Mengen von Campher und Öl, wodurch die Theorie von Charabot und Gatin[3]) über die Ölbildung, wenigstens für den Campher-

[1]) Arch. der Pharm. **240** (1902), 257. — Shirasawa, Bull. Agr. Coll., Tokyo Imp. Univ. Vol. V. 1903.

[2]) Scientific Papers of the Central Research Institute of the Government Monopoly Bureau of Japan. Nr. 23. Tokyo 1928.

[3]) Le Parfum chez la Plante. Paris 1908, S. 233. Die Genannten nehmen an, daß die Ölbildung zuerst im Saft der grünen Pflanze vor sich geht und

baum, widerlegt wird. Die „resinogene Schicht" Tschirchs[1]) entspricht sehr wahrscheinlich der „Peroxydase-Schicht" Yahagis. Dieser hat dieselbe Schicht auch in den Geweben von *Cinnamomum Loureirii* und *Laurus nobilis* festgestellt. Das Vorkommen von Enzymen in der resinogenen Schicht ist früher schon von Tschirch[2]) vermutet worden.

Der Campher findet sich in älteren Bäumen auskristallisiert in Spalten des Stammes, hauptsächlich aber gelöst in einem die ganze Pflanze durchdringenden ätherischen Öle. Am reichlichsten ist dieses im Wurzelholz vorhanden, minder reichlich im Stamme und noch weniger in den Ästen, Zweigen und Blättern. Auch ist der Gehalt an Campheröl in verschiedenen Höhen der Bäume ungleich und nimmt nach oben zu ab. Je älter die Bäume sind, und je dichter deren Holz ist, desto höher ist der Camphergehalt.

Das Verhältnis von festem Campher und Campheröl scheint mit dem Alter der Bäume, mit der Jahreszeit und der Temperatur zu schwanken[3]). Jüngere Bäume geben bei der Destillation mehr Campheröl und weniger Campher. Dasselbe ist der Fall bei höherer Temperatur, so daß die Ausbeute an Öl im Sommer größer als im Winter ist. Auch löst sich bei Sommertemperatur mehr Campher im Öl als im Winter.

Die in den einzelnen Pflanzenteilen enthaltenen Ölmengen sind von Professor Dr. M. Moriya[4]) vom College of Agriculture der Imperial University bestimmt worden.

Es enthalten:

Zweige	2,21 %	Oberer Teil der Wurzelstümpfe	5,49 %
Äste	3,70 %	Unterer „ „ „	5,74 %
Oberer Stammteil	3,84 %	Wurzel	4,46 %[5])
Unterer Stammteil	4,23 %		

das ätherische Öle dann durch die Membranen diffundiert, um sich zu den Organen des Verbrauchs, besonders zu den Blütenständen zu begeben.

[1]) Pringsheims Jahrbücher für wiss. Botanik **25** (1893), 375. — Über die Entstehung des ätherischen Öls in der Pflanze siehe auch C. Lehmann, Planta. Archiv f. wissensch. Botanik **1** (1925), 343; Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 172.

[2]) Handbuch der Pharmakognosie II. Bd., II. Abt., S. 777.

[3]) Über die Entstehung des Camphers in der Pflanze und die Änderung des Camphergehalts siehe S. T. Dunn, Bull. of miscellaneous Information Nr. 4, 1921; Perfum. Record **12** (1921), 323.

[4]) J. W. Davidson, The Island of Formosa. London und New York 1903, 425.

[5]) Schimmel & Co. bestimmten den Ölgehalt der Wurzeln zu 4 %; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1892**, 11.

Im Durchschnitt also 4,22 %. Es geht hieraus hervor, daß die unteren Teile des Baumes reicher an Öl sind als die oberen. Ferner wurde festgestellt, daß der Baum im Winter mehr Campher, im Sommer mehr Öl liefert.

Über die Ausbeute aus Blättern, die in der obigen Aufstellung nicht genannt sind, existiert eine große Anzahl von Angaben, die zwischen 0,23 und 3 % schwanken. Sie sind aber nicht ohne weiteres vergleichbar, weil sie sich zum Teil auf den auf verschiedene Weise abgeschiedenen Campher, zum Teil auf Öl beziehen, und sollen deshalb hier nicht alle einzeln aufgeführt werden.

Da bei der Anlage von neuen Kulturen nur der Gehalt an Campher bei den Blättern in Frage kommt, so sind solche Bestimmungen auch am häufigsten in allen möglichen Erdteilen ausgeführt worden. Im größten Maßstabe sind in Florida sehr eingehende Versuche in den Jahren 1907 bis 1917 unternommen worden, über die S. C. Hood[1]) berichtet. Sie erstrecken sich auch auf die andern Teile des Campherbaumes, haben aber, wie bereits erwähnt, zu einer dauernden industriellen Auswertung nicht geführt.

Es wurden Öle von etwa 2000 Bäumen untersucht, deren Verbreitungsgebiet eine Ausdehnung von etwa 250 Meilen besaß.

Die Bäume wurden in Florida in Form von Hecken gezüchtet, und das Destillationsmaterial bestand aus den beim Stutzen abfallenden Blättern und Zweigspitzen, oder die Bäume wurden jährlich kräftig beschnitten und die dabei erhaltenen Äste und Blätter dienten zur Destillation. Der Schnitt fand während der Ruheperioden statt, d. h. während der Monate Mai und Juni oder November bis Februar.

Das aus Zweigen und Blättern bestehende Destillationsmaterial brauchte nicht zerkleinert zu werden, wohl aber das Holz. Die besten Resultate lieferte die Wasserdestillation; mit der Wasserdampfdestillation war der Erfolg weniger gut. Als Rohcampher bezeichnet Hood das von Wasser befreite Gemisch von Campher und Öl. Er preßte den bei der Destillation gewonnenen Campher aus, trennte das Öl vom Wasser und vermischte den ausgepreßten Campher mit dem Campheröl. Zur Bestimmung des Reincamphers ließ er den Rohcampher etwa 14 Tage lang unter gutem Verschluß stehen und trennte sodann den ausgeschiedenen Campher durch Zentrifugieren vom Öl.

Es war nun wünschenswert, zu erfahren, welche Teile des Campherbaumes am meisten Campher enthielten, damit man diese Kenntnisse bei der Camphergewinnung verwerten könnte. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Teile von 8 bis 12 Jahre alten Bäumen destilliert. Es stellte sich dabei heraus, daß die Frühjahrsblätter mehr Rohcampher enthielten als die Sommerblätter, obgleich diese verhältnismäßig mehr Reincampher enthielten als jene, wohl infolge der Verdampfung der flüchtigen Bestandteile (Terpene) des Campheröls.

[1]) Journ. ind. eng. Chemistry 9 (1917), 552.

Fig. 42.

Campherbaumstamm, Zerkleinern des Holzes.

Weiter wurden zwei 13jährige Bäume in Blätter, Zweige, Rinde und Holz verschiedenen Alters zerlegt. Dabei ergab sich, daß das junge Holz so wenig Campher enthält, daß es zur technischen Verwertung nicht in Betracht kommt.

Versuche mit gleichaltrigen Bäumen, von denen einige im Schatten gewachsen waren, zeigten, daß die Beschattung von geringem Einfluß auf den Camphergehalt der Blätter ist, so daß es gleichgültig ist, nach welcher Himmelsrichtung die Hecken angelegt werden.

Es ist wiederholt empfohlen worden, die Bäume jedes Jahr stark zu beschneiden. Hood hat aber zeigen können, daß man auf diese Weise viel Holz mit geringem Camphergehalt erntet, und daß dadurch auch der Camphergehalt der Blätter erniedrigt wird. Die Wasserreiser sind viel ärmer an Campher als die normal gewachsenen Zweige. Werden die Bäume oder Hecken bloß gestutzt, so darf man in der nächsten Vegetationsperiode eine erhöhte Ausbeute an Campher erwarten.

Häufig werden die Campherbäume als Windschutz für Orangengärten oder an die Stelle von abgestorbenen Orangenbäumen angepflanzt. Derartige Bäume werden dann manchmal mit gedüngt, entwickeln sich besonders kräftig und enthalten viel Campher. Im allgemeinen zeichnen sich schnellwachsende Bäume durch hohen Camphergehalt und starke Laubbildung aus. Beim Anbau von Campherbäumen müssen diese Umstände besonders berücksichtigt werden, und es ist notwendig, das Wachstum der Bäume möglichst zu fördern.

Auch die Bodenbeschaffenheit beeinflußt den Camphergehalt. Die höchste Campherausbeute liefern Bäume auf schwerem Lehmboden, und die Campherausbeute fällt schnell, wenn der Boden sandiger und trockner wird. Allerdings zeichneten sich Bäume auf außerordentlich trocknem Sandboden durch ziemlich hohen Camphergehalt aus, sie waren aber sehr im Wachstum zurückgeblieben.

Camphergehalt der verschiedenen Teile der Florida-Campherbäume:

		Gehalt an Rohcampher	Gehalt an Reincampher
Frühlingsblätter	von 8 bis 12 Jahre alten Bäumen	1,72 %	1,31 %
Sommerblätter		1,46 %	1,14 %
Frühlingszweige		2,14 %	1,50 %
Sommerzweige		1,22 %	0,89 %
Blätter	eines 13 Jahre alten Baumes	1,12 u. 1,17 %	0,87 u. 0,88 %
Diesjährige Zweige		0,55 u. 0,59 %	0,48 u. 0,48 %
Vorjährige Zweige		0,36 u. 0,53 %	0,28 u. 0,39 %
Äste, 1,9 bis 3,8 cm Durchm.		0,53 u. 0,52 %	0,39 u. 0,38 %
„ 10,2 cm Durchm.		0,83 u. 0,53 %	0,58 u. 0,37 %
„ 17,8 cm Durchm.		0,92 %	0,60 %
Holz der äußeren 4 Jahresringe eines 8jährigen Zweiges		1,26 u. 1,87 %	0,74 u. 1,33 %
Holz der inneren 4 Jahresringe eines 8jährigen Zweiges		1,03 u. 1,21 %	0,53 u. 0,82 %
Astrinde		0,56 %	0,50 %
Stammrinde		0,11 %	0,07 %

Auf die zahlreichen weiteren Versuche über die Gewinnung von Campher aus Campherblättern und -zweigen kann, wie schon gesagt, hier nicht näher eingegangen werden. Die dabei erzielten Ausbeuten sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Destillation ausgeführt in	von	Material	Ausbeute in %	Eigenschaften des Destillats
Leipzig	Schimmel & Co.[1]	trockne Blätter	1,8	—
Indien	Hooper[2]	—	1	Das Destillat enthielt 10 bis 75 % Campher
Deutsch-Ostafrika	Lommel[3]	Äste und dünne Zweige	0,06 bis 1,5	Campher und Öl
		Schößlinge	0,22	
		trockne Blätter	1,55	Campher
			0,49	Öl
Jamaica	Emerson u. Weidlein[4]	grüne Blätter	1,32	Campher
			0,54	Öl
		trockne Blätter	1,57	Campher
			0,46	Öl
		grüne Zweige	0,58	Campher
			0,26	Öl
		trockne Zweige	0,54	Campher
		Holz	0,61	Campher
Dominica, Westindien	Watts u. Tempany[5]	Holz	0,5	Campher und Öl
		Blätter und Zweige	0,5	
		Blätter und Zweige	0,7	
Italien	Giglioli[6]	grüne Blätter	1,2 bis 1,5	Campher
		trockne Blätter	2,4 bis 3,0	
		Zweige	0,02 bis 0,25	
Nord-Amerika	Hood u. True[7]	abgefallene Blätter	2	Campher und Öl
		Bäume von schattigen Standorten	0,7	
		Bäume v. unfruchtbaren schattigen Standorten	2,77	

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1892**, 11.

[2]) Pharmaceutical Journ. **56** (1896), 21.

[3]) Der Pflanzer **6** (1910), 86; **7** (1911), 441.

[4]) Journ. ind. eng. Chem. **4** (1912), 33; Journ. Soc. chem. Industry **31** (1912), 149.

[5]) West Indian Bulletin **9** (1908), 275; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 24.

[6]) La canfora italiana. Rom 1908; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 28.

[7]) Oil Paint and Drug Reporter **79** (1911), Nr. 22, S. 41.

Destillation ausgeführt von	von	Material	Ausbeute in %	Eigenschaften des Destillats
Malayenstaaten	Eaton[1])	grüne Blätter	1,17 bis 1,22	Campher und sehr wenig Öl
		dünne, grüne Stämme	0,06 bis 0,45	
		modrige Blätter	1,25 bis 1,47	
		frische Blätter und Stämme	1,25 bis 1,58	
		lufttrockne Blätter	1,10 bis 1,16	
Java	de Jong[2])	(frische?) Blätter	0,875	Campher
			0,396	Öl
Formosa[3])	—	Blätter ohne Zweige	1,3	Campher
			0,4	Öl
Konakry, Franz. Guinea	Beille u. Lemaire[4])	trockne Blätter	1,65	Campher
		junge Zweige	0,375	stark ölhaltiger Campher
Malayenstaaten	Imperial Institute[5])	Bl. 2 Jahre alter Bäume	1,4 bis 1,6	Campher mit wenig Öl
		„ 4 „ „ „	1,3 bis 1,7	
		Zw. 2 „ „ „	0,1 bis 0,25	
		„ 4 „ „ „	0,13 bis 0,22	
Dehra Dun	Howard, Robertson u. Simonson[6])	bei 100° getrocknete Blätter	0,44	Campher
			3,18	Öl
			1,39	Gesamtcampher
Bangalore	Rao, Sudborough u. Watson[7])	Blätter	0,90	Campher
			1,2	Öl[8])
		Zweige	0,33	Campher
			0,69	Öl[8])
		kleine Äste	0,06	Campher
			1,03	Öl[8])
		größere Äste	0,13 bis 0,3	Campher
			0,93 bis 2,0	Öl[8])
		Stamm	1,06 bis 1,44	Campher
			4,36 bis 5,04	Öl[8])
		Wurzeln	1,91	Campher
			6,04	Öl[8])

[1]) Camphor from *Cinnamomum camphora,* Cultivation and Preparation in the Federated Malay States. Department of Agriculture. Bulletin Nr. 15, Februar 1912.

[2]) Teysmannia 1912, Nr. 2, S. 125.

[3]) Dipl. and Cons. Rep. London Nr. 4996, S. 12. Sept. 1912.

[4]) Bull. de Pharm. de Bordeaux 1913, 521; Annal. de Pharm. 19 (1913), 534.

[5]) Bull. Imp. Inst. 14 (1916), 577.

[6]) Indian Forest Records 9 (1923), 1.

[7]) Journ. Indian Inst. of Sc. 8 A. (1925), 160.

[8]) Ausschließlich der Menge des aufgeführten Camphers.

Das Öl der Blätter enthält kein Safrol[1]). Da diese Verbindung nächst dem Campher den technisch wichtigsten Bestandteil des Campheröls bildet, so ist der Wert des Blätteröls geringer als der des aus den holzigen Teilen des Baumes gewonnenen normalen Öls.

Gewinnung. Die weitaus größte Menge von Campher und Campheröl erzeugt gegenwärtig Formosa. An zweiter Stelle steht Japan und an dritter China.

Die Zerkleinerung des Holzes für die Destillation geschieht mittels einer eigentümlich geformten kurzgestielten Hacke; die

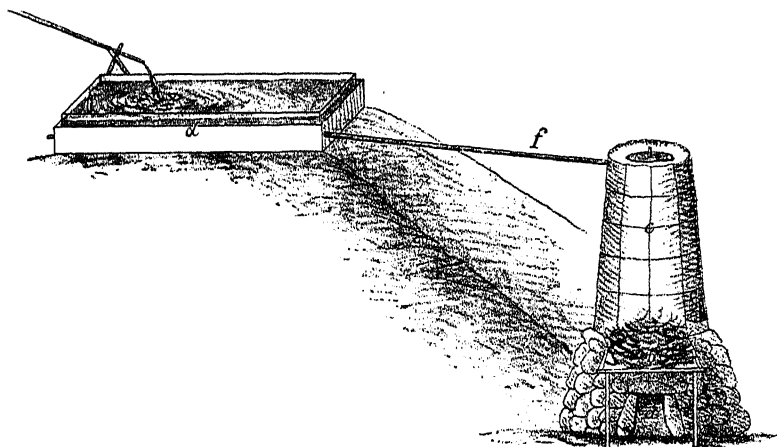



Fig. 43.

mit ihr erhaltenen Späne („Chips") werden manchmal vom Baume abgehackt, ohne daß er vorher gefällt wird (s. Fig. 42).

Die Apparatur zum Destillieren des Holzes, die auch heute noch in Japan und auf Formosa vielfach verwendet wird, ist im Jahre 1895 von Grassmann[2]) in höchst anschaulicher und gründlicher Weise, wie folgt, beschrieben worden:

Auf einer vorher geebneten Fläche, in der Regel an einem Berghange mit einem zuleitungsfähigen Wasserlauf in der Nähe, wird aus rauhen Steinen ein Ofen in einer Höhe von etwa 1 m und einer inneren Weite von 0,70 m aufgeführt. Die Heizöffnung

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 40.

[2]) D. E. Grassmann, Der Campherbaum. Mitteilungen der Deutschen Gesellschaft für Natur- u. Völkerkunde Ostasiens, Tokio, **6** (1895), 277 bis 328.

zu kondensieren. Ein kleines Rohr in diesem Kasten läßt die Dämpfe in das Freie entweichen.

An Geräten sind bei dieser Art der Camphergewinnung in Gebrauch: eine hölzerne Schaufel, von der Gestalt eines etwas hohlen Schiffsruders, zum Einbringen der bereits destillierten Späne in den Ofen, und ein eiserner Schürhaken zum Ausziehen der Glut und Asche aus dem Ofen. Zum Schutz des Ofens und des Bottichs wird über beide ein Stroh- oder Binsendach und überdies zur Abhaltung des Luftzugs und Regens gegen die Windseite (Talseite) hin eine Wand von Strohmatten errichtet.

Die Destillation des Camphers geschieht in folgender Weise: Nach Füllung des Kessels mit Wasser werden die Campherholzspäne durch die obere Öffnung in den Bottich gebracht, alle Spalten und Risse sorgfältig verstopft und verdichtet, so daß die Dämpfe nicht austreten können. Es darf nur ein mäßiges Feuer unterhalten werden. Während der Destillation wird wiederholt durch das Zuleitungsrohr (Fig. 44, *c*) Wasser in den Kessel eingeführt. Die sich durch Erhitzen des Wassers bildenden Dämpfe treten aus dem Kessel durch den durchlöcherten Deckel in den Bottich (Fig. 44, *d*), erhitzen hier die Campherholzspäne und entführen den Campher durch die oben in den Bottich eingefügte Bambusröhre (Fig. 44, *f*) in den Kühlapparat, wo die Campherdämpfe kondensiert werden. Im Anfang des Destillationsprozesses findet sich im Kühlapparat nur Campheröl, erst später fester Campher. Der meiste Campher kondensiert sich hinter der 3., 4. und 5. Abteilung des siebenteiligen Kastens. Der Bottich faßt 112,5 kg Späne, und diese Quantität kann in 24 Stunden verarbeitet werden. Die ausdestillierten Späne werden aus der seitlichen Öffnung des Bottichs (Fig. 44, *e*) herausgenommen, worauf dieser wieder mit frischen Spänen gefüllt wird. Jede Woche wird der Kühlkasten geöffnet, und der darin enthaltene Campher mit dem Campheröl herausgenommen.

Das Gemenge dieser beiden Substanzen bildet eine körnig kristallinische Masse, die auf dem Wasser im Kühlapparate schwimmt und etwa aussieht wie ein zusammenbackendes Gemisch von Schnee und Eis; es ist wenigstens in den ersten Abteilungen des Kastens durch Beimengung von Campheröl mehr oder minder gelbbraun gefärbt. An den nicht unter Wasser stehenden Wänden und an der Decke des Kastens setzen

sich rein weiße Campherkristalle ab. Oben auf dem Wasser und vermischt mit dem körnig-festen Campher schwimmt das gelbliche bis bräunlichschwarze Campheröl.

Dieser Destillierapparat, bei dem im Laufe der Zeit alle möglichen Verbesserungen angebracht wurden, scheint sich unter den gegebenen Verhältnissen gut bewährt zu haben. Jedenfalls ist er bedeutend besser, als die früher auf Formosa übliche alte chinesische Destillationseinrichtung, die seit der Besetzung der

Fig. 46.

Chinesischer Destillationsapparat, früher auf Formosa üblich.

Insel durch die Japaner immer mehr verschwindet und durch den japanischen Apparat ersetzt wird. Die nachstehende Beschreibung einer chinesischen Destillationseinrichtung ist ebenso wie die dazu gehörige Abbildung (Fig. 46) dem bereits erwähnten Buche von Davidson[1]) entnommen.

Ein roh erbauter Schuppen von $2{,}1 \times 3$ m Grundfläche beherbergt 10 einzelne Destillationsapparate; eine solche Anlage wird „Stove“ genannt. In dem aus gestampfter Erde hergestellten Boden sind 10 Feuerlöcher (*A* Fig. 46)

[1]) Vgl. Anm. 4 auf S. 657.

ausgegraben, auf die eine runde eiserne Pfanne (*B*) von 38 cm Durchmesser paßt, und die zur Aufnahme von Wasser bestimmt ist. Das Feuerloch hat keinen Schornstein, der Rauch entweicht an der Stelle, wo das Brennholz eingeführt wird. Nachdem die Pfanne mit einem durchlochten Brett überdeckt ist, wird darüber ein aus Holzstäben verfertigter, oben konisch zulaufender, auch Retorte genannter Zylinder (*C*) befestigt. Er ist 0,5 m hoch, hat am unteren Ende einen Durchmesser von 0,3 m und am oberen einen solchen von 0,17 m; auf die Pfanne wird er mit Lehmkitt aufgedichtet. Um die Pfanne herum hat man ein Lattengerüst errichtet, das mit Erde ausgefüllt wird und die Retorten vor Abkühlung durch die Luft schützt. Über die Retorten werden irdene Töpfe (*D*), 0,43 m hoch und 0,35 m im Durchmesser, gestülpt, in denen sich der gewonnene Campher ansammelt, und der Destillationsapparat ist fertig.

Gewöhnlich bedient ein Mann mit seiner Familie eine solche Anlage, morgens und nachmittags zieht er mit Korb und Axt in den Wald, um Campherholzstücke von einem bestimmten Baum, der in der Regel nicht weiter als 1,5 km vom Destillationsort entfernt ist, zu holen. Nach 3 Stunden kehrt er mit etwa 36 kg Holzstücken von 7 bis 10 cm Länge zurück, die vor ihrer Füllung in die Retorte noch weiter zerkleinert werden, und zwar geschieht dies mit einer hölzernen Keule (Club), die an der einen Seite sägeförmige Einschnitte hat. Auf eine Füllung kommen 5,5 bis 6 kg Späne.

Nachdem alle Pfannen mit Wasser gefüllt sind, werden die Feuer angezündet, die während der ganzen Nacht langsam brennen; am andern Morgen nimmt man die Späne heraus und ersetzt sie zum Teil durch neue, wobei die noch nicht ganz erschöpften Späne zu unterst zu liegen kommen. Zweimal täglich wird eine solche Füllung gewechselt. Der langsam durch das Holz streichende Wasserdampf nimmt die Campherdämpfe mit fort, die sich an den kühleren Wänden der Tontöpfe niederschlagen. Nach 10 Tagen hebt man die Töpfe ab und nimmt den Campher, der sich als schneeweiße Masse an der Innenseite angesetzt hat, mit der Hand weg. Die Menge des in jedem Topf enthaltenen Camphers beträgt zwischen 2,5 und 4 kg.

Wie aus der Beschreibung hervorgeht, hat man es hier mehr mit einer Sublimation mit Wasserdampf als mit einer eigentlichen Destillation zu tun, denn Campheröl wird nach diesem Verfahren überhaupt nicht gewonnen. Der erhaltene Rohcampher enthält aber immerhin eine gewisse Menge Öl beigemischt, das sich am Boden der zur Verpackung für den Seetransport dienenden, „Tubes" genannten, tonnenartigen Gefäße ansammelt und den unteren Campherschichten eine schmierige Beschaffenheit verleiht.

Campher und Campheröl werden aus dem Innern Formosas von Kulis in Säcken, Kisten und Blechbüchsen nach einem der 6 Campherämter[1]) gebracht, die sich an folgenden Plätzen befinden: Taipeh, Teckcham (Shinchiku), Maoli (Bioritsu), Taichu, Linkipo und Lotong (Rato). Eine Campheröl-Destillations-Anlage des Monopolamts Formosa, die mit allen Einrichtungen der

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1900**, 9.

modernen Technik ausgerüstet ist, zeigt Fig. 48. Die Photographien zu diesem Bild und den in Fig. 42 und 47 wiedergegebenen verdanke ich ebenso wie die Skizze zu der Karte S. 673 Herrn Professor K. Kafuku in Taihoku.

Die Gewinnung des Camphers auf Formosa ist mit großen Gefahren und erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Die im Innern hausenden, wilden Eingeborenen, die noch im Besitz der Campherwälder sind, betrachten die zur Camphergewinnung aus-

Fig. 47.
Campherhütte (Karenko).

ziehenden Arbeiter als ihre Todfeinde. Ihnen stellen sie nach wo sie können, überfallen sie, um ihnen die Köpfe abzuschneiden und sie als Trophäen heimzuführen. Das ungesunde Klima und die Undurchdringlichkeit der Wälder sind die besten Bundesgenossen dieser Kopfjäger im Kampfe mit den Japanern, deren Vordringen infolge dieser widrigen Umstände nur langsame Fortschritte macht[1]).

[1]) Ein näheres Eingehen auf die bewegte Geschichte der Campherindustrie auf Formosa würde zu weit führen, es sei daher hier nur auf ein anziehend geschriebenes Buch von Adolf Fischer, Streifzüge durch Formosa,

Die japanische Regierung ist bemüht, die durch den Campherbetrieb entstandenen Lücken in den Baumbeständen durch Neuanpflanzungen auszufüllen. So wird berichtet, daß im Jahre 1929 die Anbaufläche auf Formosa 50000 ha betragen wird. Das Campher-Monopolamt verteilt auch unentgeltlich an alle Farmer, die es wünschen, junge Campherbäume in beliebiger Menge, um die vorhandenen Campherkulturen zu vergrößern. Außerdem sollen die primitiven Methoden, nach denen man die Campherbäume zu Spänen zerkleinerte und das Öl in hölzernen Destillationsblasen zu gewinnen pflegte, verbessert werden.[1])

Über die Gegenden, in denen auf Formosa die Camphergewinnung betrieben wird, gibt die Karte auf S. 673 Auskunft.

In verschiedenen Raffinerien wird der Rohcampher schon auf Formosa und in Japan gereinigt. Ein Teil des raffinierten Camphers wird dort in mehreren Celluloidfabriken verarbeitet.

Über den Stand der Camphergewinnung in China unterrichtet ein Originalbericht der „Chemischen Industrie“[2]). Nach ihm hat man der Camphererzeugung in China während der letzten Jahre wieder größeres Interesse zugewandt, und die Ausfuhr hat sich im Vergleich zu den Vorkriegsjahren erheblich gehoben. Der Campherbaum findet sich in allen Provinzen Chinas südlich des Jangtsekiang bis nach Ssetschwan. Nach der Ansicht von Fachleuten sind Campherbäume in den Südprovinzen westlich von Fukien und Tschekiang sehr verbreitet. Die Erschließung dieser Distrikte würde sich lohnen, wenn bessere Verkehrsbedingungen vorhanden wären. Leider wird von chinesischer Seite wenig getan, um eine rationelle Ausbeutung sicher zu stellen. Schlechte Behandlung der Bäume, unzureichende Gewinnungsmethoden, Verfälschung des gewonnenen Produkts und andre Ursachen verhindern den Aufschwung

Berlin 1900, verwiesen, das ebenso wie das noch ausführlichere Werk von Davidson viele Einzelheiten über Campher und Campherproduktion bringt. — Ein Aufsatz aus dem Imperial Institute in London [Bull. Imp. Inst. **18** (1920), 524] behandelt die Geschichte und die Aussichten der Campherindustrie in China, Japan, Formosa und andern Ländern.

[1]) Wirtschaftsdienst vom 12. 11. 1926, S. 1578. — Ind.- u. Handelsztg. v. 10. 7. 1926, Nr. 158, S. 4. — Oil Paint and Drug Reporter **109** (1926), Nr. 27, S. 74. — Drug Markets **19** (1926), 555. — Perfum. Record **17** (1926), 361.

[2]) Chem. Industrie **47** (1924), 54.

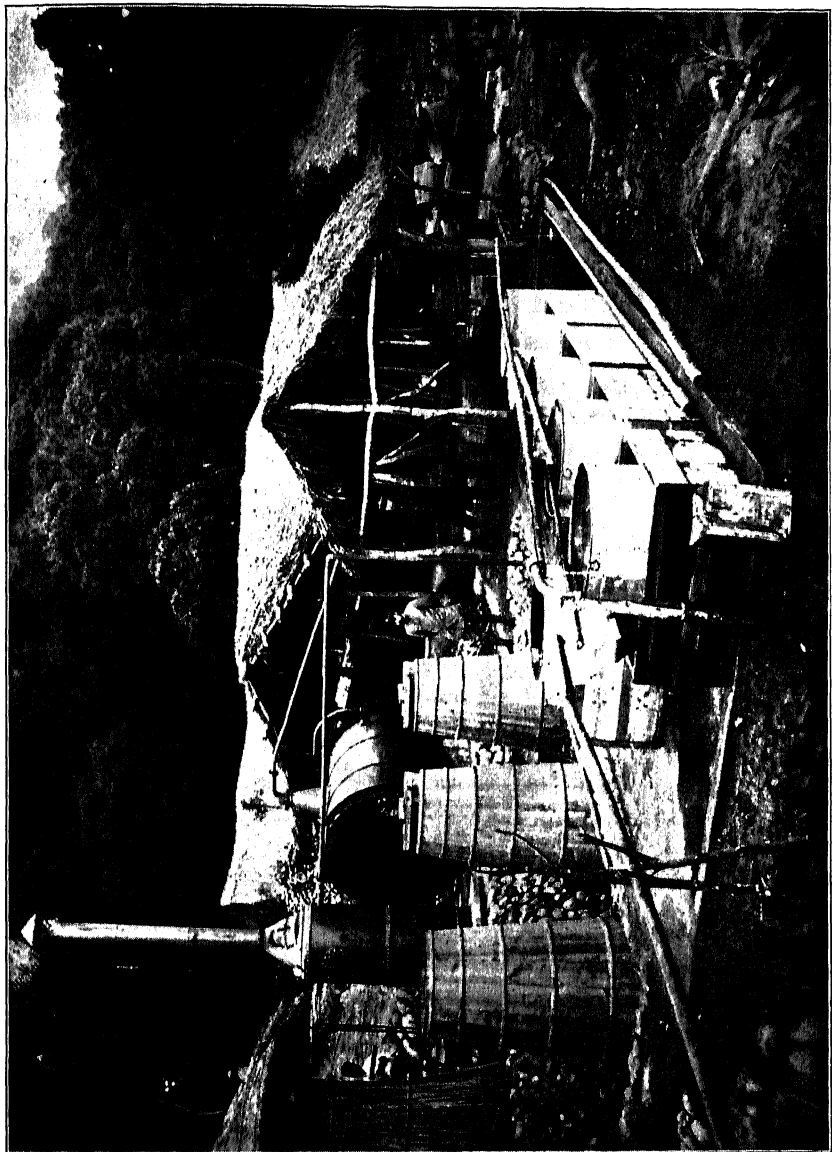



Fig. 48.
Moderne Campheröl-Destillationsanlage auf Formosa.

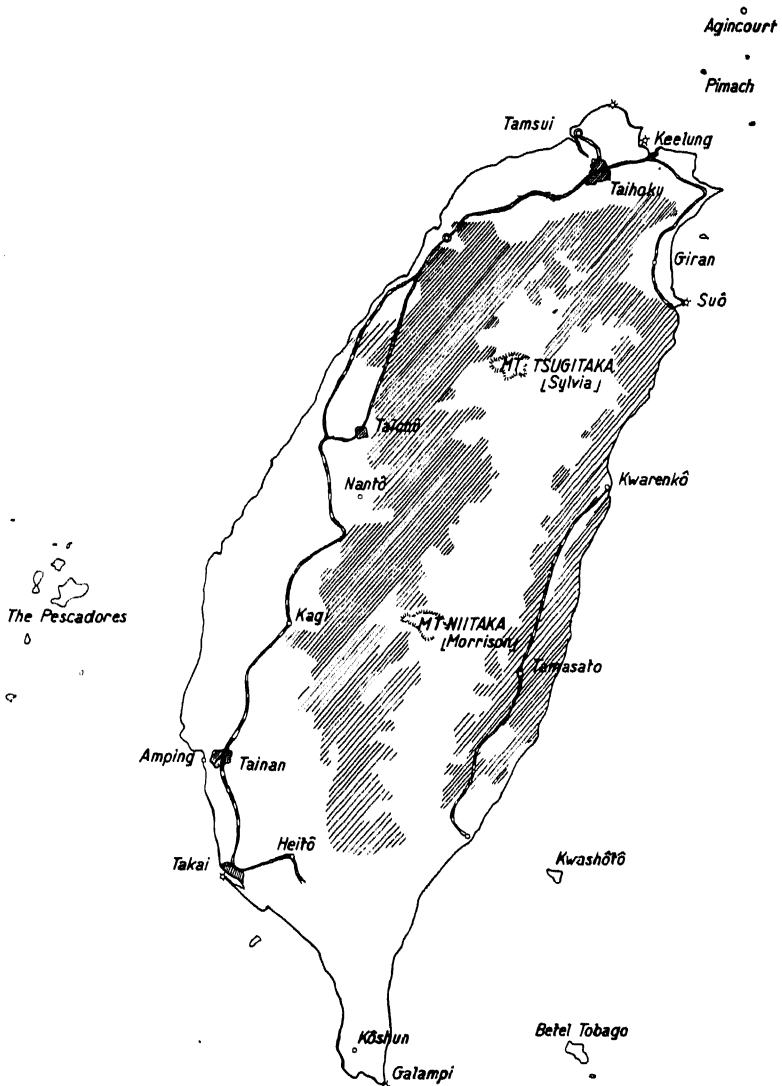
der an sich lohnenden Erzeugung in China. Für sie kommen in erster Linie die Provinzen Kiangsi, Tschekiang und Fukien in Betracht. Fukien, das früher den meisten Campher lieferte, ist in den letzten Jahren erheblich zurückgeblieben, angeblich, weil durch den Raubbau die Bäume entwertet wurden und neue Anpflanzungen nicht entstanden sind. Dagegen steht Kiangsi, das früher nur eine verhältnismäßig geringe Ausfuhr zeigte, heute an erster Stelle; das dort gewonnene Produkt wird als befriedigend bezeichnet. Raffinerien bestehen in Hongkong und Futschou.

Die Campherindustrie in China geht jetzt wieder mehr in die Hände der Chinesen über, nachdem sie lange Zeit von den Japanern überwacht wurde. Während früher die Japaner alle Campherbäume, soweit es ihnen möglich war, aufkauften, werden die Japaner jetzt an ihrem Vorgehen durch gewisse Verordnungen der chinesischen Regierung über das Fällen der Campherbäume gehindert [1]).

Als Exportzentrum für Campher kann Kiu-Kiang genannt werden, wo man den größten Teil des Kiangsi-Camphers für die Ausfuhr vorbereitet, während der Rest sowie das ganze Produkt Tschekiangs in Schanghai auf den Markt kommt. Über Futschou geht der Fukien-Campher, dessen Ausfuhr von 10026 Pikuls im Jahre 1920 auf 1588 im Jahre 1922 zurückgegangen ist. Für die Provinz Kwangtung spielt Kanton noch eine Rolle als Ausfuhrhafen, doch ist die hier erzeugte Menge nur gering im Verhältnis zu den oben genannten Plätzen.

Der chinesische Rohcampher kommt zur Verschiffung in Holzkisten mit Blecheinsatz, die stets einen Pikul ($133^1/_3$ lbs.) enthalten. Sie wiegen 171 lbs. brutto. Für die Verschiffung innerhalb Chinas werden auch Holzbottiche oder die von der Standard Oil Co. in den Handel gebrachten Petroleumkanister gebraucht. — Gereinigter Campher wird in Platten von je $2^1/_2$ lbs. geschnitten, die $8 \times 8 \times 1$ Zoll groß sind (1 Zoll = 2,54 cm). Auch er wird in Kisten mit Blecheinsätzen versandt, die jedoch nur 100 lbs. enthalten und 122 lbs. brutto wiegen. Die Kisten mit Rohcampher haben $4^1/_2$ Kubikfuß Inhalt, während das Standardmaß für gereinigten Campher $2^1/_2$ Kubikfuß beträgt.

Zusammensetzung. Campheröl ist ein außerordentlich kompliziertes Gemenge von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Körpern, die in chemischer Hinsicht den verschiedensten

[1]) Chemist and Druggist **102** (1925), 657.

Campherdistrikte auf Formosa.

Gruppen angehören. Vertreten sind die Aldehyde mit Acetaldehyd, die Ketone mit Campher und Menthenon, die Alkohole mit Terpinenol, Terpineol, Borneol und Citronellol, die Phenole und Phenoläther mit Eugenol, Carvacrol, Äthylguajacol und Safrol, die Oxyde mit Cineol, die Terpene mit Pinen, Camphen, Fenchen, Phellandren, Dipenten und Limonen, die Sesquiterpene mit Caryophyllen, Bisabolen, Sesquicamphen und Cadinen, die Diterpene mit α- und β-Camphoren, die Sesquiterpenalkohole mit Sesquicamphenol, die Säuren mit Capronsäure, Caprylsäure, Citronellsäure und Laurinsäure.

1. Acetaldehyd. Dieser Körper, der wohl in keinem ätherischen Öl ganz fehlt, macht sich immer da, wo große Massen eines Öls rektifiziert werden, stark bemerkbar. Er geht zum Teil mit dem ersten Destillationswasser weg, findet sich aber auch in der ersten Terpenfraktion gelöst.

2. d-α-Pinen wurde in der unter 160° siedenden Fraktion gefunden (Nitrosochlorid; Nitrosopinen, Smp. 130°[1]); Nitrolbenzylamin, Smp. 124°[2])).

Yoshida[3]) erhielt aus dem Öl eine stark linksdrehende Fraktion, $[\alpha]_D - 71{,}1°$, von den Eigenschaften des l-α-Pinens (Chlorhydrat; Nitrosochlorid; Nitrosopinen). Da die niedrigst siedenden Anteile des Campheröls sonst immer rechts drehen, so fällt die von Yoshida beobachtete Linksdrehung auf und läßt vermuten, daß das untersuchte Öl kein normales Destillat gewesen ist.

3. Camphen. Auf das Vorkommen dieses Terpens im Campheröl haben zuerst J. Bertram und H. Walbaum[4]) hingewiesen. Der Nachweis, der ihnen aber noch nicht einwandfrei gelungen war, wurde erst später geführt durch Darstellung von Isoborneol (Smp. 210°; Camphen, Smp. 50°; Campher, Smp. 176°; Campheroxim, Smp. 118°[5])).

4. d-Fenchen (Isofenchylalkohol, oxydiert zu Isofenchon, Semicarbazon, Smp. 220 bis 222°)[6]).

5. β-Pinen (Nopinsäure; Nopinon, Semicarbazon, Smp. 187 bis 189°[6])).

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 8.
[2]) Ebenda Oktober 1903, 40.
[3]) Journ. chem. Soc. 47 (1885), 779; Berl. Berichte 18 (1885), 550. Referate.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 19.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 41.
[6]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

6. Phellandren[1]) ist in so kleiner Menge vorhanden, daß sein Nachweis durch das bei 102° schmelzende Nitrit Schwierigkeiten bereitete.

7. Cineol macht 5 bis 6 % des Campheröls aus. Es ist zuerst mit Hilfe der Bromwasserstoffverbindung[2]) aus dem Öl abgeschieden und später durch die Jodolverbindung[3]) nachgewiesen worden.

8. Dipenten wurde von Wallach[4]) aufgefunden (Tetrabromid, Smp. 123°; Nitrolpiperidin, Smp. 150 bis 152°)[5]). Unreines Dipentendichlorhydrat, Smp. 42° statt 49°, hatte schon A. Lallemand[6]) durch Einleiten von Salzsäure in die bei 180° siedende Fraktion des Campheröls erhalten.

9. d-Limonen (β-Limonennitrolpiperidin, Smp. 110 bis 111°)[5]).

10. Borneol (Smp. 203°; Phthalestersäure; Campher, Smp. 176°; Semicarbazon, Smp. 236°; Oxim, Smp. 118 bis 119°)[7]).

11. Campher, der technisch wichtigste Bestandteil des Öls, scheidet sich reichlich in der Vorlage ab, wenn das Thermometer bei der Destillation auf 200° gestiegen ist.

12. Terpinenol-1 (Terpinendichlorhydrat, Smp. 50 bis 52°; Glycerin, Smp. 113 bis 115°; Δ^1-Menthenon-3, Semicarbazon, Smp. 224 bis 225°)[8]).

13. α-Terpineol (Smp. 35°; Phenylurethan, Smp. 112°; Nitrolpiperidin, Smp. 158 bis 159°)[9]). Das Terpineol ist im Öl zu einem kleinen Teil als Terpinylester der Capryl- und Laurinsäure vorhanden.[10])

14. Citronellol (Sdp. 225 bis 227°; Phthalestersäure; Oxydation zu Citronellal, Smp. der Naphthocinchoninsäure 225°)[8]).

15. Safrol, nächst dem Campher der wertvollste unter den im Campheröl enthaltenen Verbindungen, wurde im Jahre 1885

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1889**, 8.
[2]) Ebenda Oktober **1888**, 8.
[3]) Ebenda Oktober **1903**, 41.
[4]) Liebigs Annalen **227** (1885), 296.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 23.
[6]) Liebigs Annalen **114** (1860), 196.
[7]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 58.
[8]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.
[9]) Bericht von Schimmel & Co. April **1888**, 9; April **1889**, 8; Oktober **1903**, 39.
[10]) K. Ono, Mem. Coll. Science Imp. Univ. Kyoto 7 (1924), 99; Chem. Abstracts **18** (1924), 1659.

im Laboratorium von Schimmel & Co. von J. Bertram im Öl aufgefunden und wird seit der Zeit von dieser Firma im großen daraus gewonnen[1]).

16. Δ^1-Menthenon-3, Piperiton (Semicarbazon, Smp. 224 bis 226°; Oxaminooxim, Smp. 166°)[2]).

17. Cuminalkohol. Beim Erwärmen der höher siedenden Anteile des Campheröls mit Phthalsäureanhydrid und Verseifen der erhaltenen Verbindung ist ein von 240 bis 248° siedender Alkohol ($d_{15°}$ 0,9634; $n_{D20°}$ 1,49038) vom Geruch des Cuminalkohols erhalten worden. Daß tatsächlich dieser Alkohol vorlag, wurde durch seine Überführung in Cuminaldehyd durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig bewiesen. Der auf diese Weise erhaltene Aldehyd gab das bei 210 bis 212° schmelzende Semicarbazon. Durch Oxydation mit Silberoxyd entstand Cuminsäure von Smp. 111 bis 113°[2]).

18. Caryophyllen (Zersetzungspunkt des Nitrosats 173°; Caryophyllenalkohol, Smp. 95 bis 96°)[3]).

19. Bisabolen. Das bei 79 bis 80° schmelzende Trichlorhydrat dieses Sesquiterpens wird erhalten, wenn man die zwischen 97 und 116° (5 bis 6 mm) siedenden, vorher von Phenolen befreiten Anteile des Campheröls mit Salzsäure sättigt[4])[6]).

20. Cadinen. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die von 260 bis 270° siedende Fraktion ist in guter Ausbeute das bei 117° schmelzende Cadinendichlorhydrat[5]) erhalten worden.[6])

21. Sesquicamphen. Ein bicyclisches ungesättigtes Sesquiterpen (s. Bd. I, S. 389).[6])

22. Nicht genauer charakterisierte Sesquiterpene. In der bei 110 bis 140° (12 mm) siedenden Fraktion des schweren Campheröls wiesen L. Ruzicka und M. Stoll[7]) neben Cadinen die Anwesenheit eines nicht näher charakterisierbaren, monocyclischen Kohlenwasserstoffs $C_{15}H_{24}$ und eines bicyclischen Kohlenwasserstoffs $C_{15}H_{24}$ nach,

[1]) Bericht von Schimmel & Co. September 1885, 7.
[2]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.
[3]) Simonsen u. Ghose, Journ. Soc. chem. Ind. **39** (1920), 296.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 24.
[5]) Ebenda April **1889**, 9.
[6]) Semmler u. Rosenberg, Berl. Berichte **46** (1913), 768.
[7]) Helvet. chim. acta **7** (1924), 260.

welcher der Untergruppe der hydrierten Naphthalinderivate vom Cadinentypus — die Reduktion mit Schwefel führte zu Cadalin — angehörte.

Aus einer hochsiedenden Campheröl-Fraktion (120 bis 190° [13 bis 14 mm]) gewann K. Ono[1]) durch wiederholte Destillation über Natrium unter vermindertem Druck ein Sesquiterpen (Sdp. 140 bis 141° [15 mm]; $d_{4°}^{20°}$ 0,9025; $n_{D20°}$ 1,5050; Mol.-Refr. 66,74), das beim Dehydrieren mit Schwefel Cadalin lieferte. T. Koike[2]) isolierte aus dem japanischen blauen Campheröl des Handels ein Sesquiterpen (Sdp. 122 bis 125° [12 mm]; $d_{4°}^{21°}$ 0,91242; $[\alpha]_{D24°}$ — 28,55°; $n_{D21°}$ 1,5035), das bei der Behandlung mit Schwefel ebenfalls Cadalin gab.

23. Sesquicamphenol. Eine Fraktion vom Sdp. 150 bis 170° (10 mm) enthielt, wie Semmler und Rosenberg mitteilen, im wesentlichen einen Sesquiterpenalkohol von auffällig niedrigem spezifischem Gewicht, dem durch Behandlung mit Kaliumbisulfat Wasser entzogen wurde unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs von den Eigenschaften: Sdp. 125 bis 130° (7 mm), $d_{20°}$ 0,9138, $\alpha_D + 50°$, n_D 1,50895. Ein festes Hydrochlorid wurde nicht erhalten.

24. Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{26}O$. Ruzicka und Stoll[3]) stellten in den höchstsiedenden Anteilen des Campheröls fünf bicyclische Alkohole fest, und zwar einen primären, zwei sekundäre und zwei tertiäre. Sie sind im I. Band auf S. 497 beschrieben.

Ono[1]) fand im Campheröl zwei bicyclische Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{26}O$ (Sdp. 160 bis 163° und 170 bis 174° [10 mm]; $d_{4°}^{14°}$ 0,9595 und 0,9692; $n_{D14°}$ 1,5075 und 1,5084; Mol.-Refr. 68,24 und 68,39), die sich gegenüber Denigès Reagens (Mercurisulfat und Essigsäureanhydrid) wie tertiäre Alkohole verhielten. Durch Erhitzen der Sesquiterpenalkohole mit Kaliumbisulfat wurden die Sesquiterpene erhalten, aus letzteren durch Erhitzen mit Schwefel Cadalin (Pikrat, Smp. 114 bis 115°; Styphnat, Smp. 138 bis 139°).

Auch Koike[2]) berichtet über zwei Sesquiterpenalkohole (Sdp. 156 bis 159° [18 mm] und 165 bis 169° [18 mm]; $d_{4°}^{21°}$ 0,95902

[1]) Mem. Coll. Science Kyoto A. 8 (1925), 1.

[2]) Journ. Soc. chem. Ind. of Japan **29** (1926), 214; British chem. Abstracts **1926**, A. 954.

[3]) Helvet. chim. acta **7** (1924), 260.

und 0,96353; $[\alpha]_{D24^\circ}$ + 40,98° und + 61,67°; n_{D21° 1,5017 und 1,5017). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 215 bis 225° bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung wurden Cadalin und die Verbindungen $C_{20}H_{16}O_4$, $C_{20}H_{18}O_5$ und $C_{30}H_{26}O_2S_5$ erhalten. Die letztere ergab beim Erhitzen auf 250 bis 260° (70 mm) in einem feuchten Luftstrom Schwefelwasserstoff, Methyl- und Isopropylalkohol und nahezu den Formeln $C_{20}H_{20}O_6$ und $C_{20}H_{22}O_7$ entsprechende Verbindungen.

25. α-Camphoren $C_{20}H_{32}$ und

26. β-Camphoren $C_{20}H_{32}$, zwei von Semmler und Rosenberg entdeckte Diterpene sind im I. Band, S. 408 abgehandelt worden.

27. Äthylguajacol $C_6H_3 \cdot C_2H_5^{[1]} \cdot OCH_3^{[3]} \cdot OH^{[4]}$ · wurde von F. Rochussen[1]) im Campheröl entdeckt und durch das Benzoat (Smp. 59°) und das Phenylurethan (Smp. 107°) nachgewiesen.

28. Carvacrol. Beim Ausschütteln des Öls mit Natronlauge erhält man, außer den weiter unten besprochenen Säuren, ein Gemisch mehrerer Phenole, unter denen sich Carvacrol befindet (Phenylurethan, Smp. 136°). Daneben ist noch ein zweites, etwas höher siedendes Phenol vorhanden, dessen Phenylurethan zwischen 85 und 95° schmilzt[2]).

29. Eugenol ist das am längsten im Campheröl bekannte Phenol; es wurde bereits im Jahre 1886 darin entdeckt[3]).

30. n-Capronsäure. Gelegentlich der Untersuchung der im Campheröl vorkommenden Phenole wurden von F. Rochussen[1]) aus der Lauge in geringer Menge Carbonsäuren der Fettsäurereihe isoliert. In den niedrigst siedenden Teilen des aus Campheröl abgeschiedenen Säuregemisches war Capronsäure enthalten. Nachweis: Analyse des Silbersalzes; Amid, Smp. 100°; Smp. des Semicarbazons des aus der Säure dargestellten Methylamylketons 122 bis 123°.

31. Caprylsäure. Erstp. + 15°; Sdp. 113 bis 114° bei 4 mm; Analyse des Kalk- und Silbersalzes[2]).

32. Säure $C_9H_{16}O_2$ kann durch ihr lösliches Kalksalz von der Caprylsäure getrennt werden. Sie siedet bei 114 bis 115°

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **105** (1922), 120; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 12.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 21.

[3]) Ebenda April **1886**, 5.

(4 mm), ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und scheint der Ölsäurereihe anzugehören[1]).

33. dl-Citronellsäure. Ihre Anwesenheit wurde ebenfalls von Rochussen[1]) bewiesen durch die Analysen des Silbersalzes und des Äthylesters, durch Darstellung des Säureamids vom Smp. 88 bis 90° und durch Aufspaltung zur β-Methyladipinsäure, Smp. 94 bis 95°.

34. Laurinsäure. Sie wurde von K. Kafuku[2]) in einem vom Camphermonopolamt in Formosa destillierten Öl gefunden.

35. Piperonylsäure. In den höchstsiedenden Anteilen stellte Kafuku[2]) die Gegenwart dieser Säure fest, die aber vielleicht erst während der Destillation durch Oxydation des Safrols entstanden ist.

36. Blaues Öl. Die zuletzt übergehenden, bei etwa 280 bis 300° (142 bis 155° bei 6 mm) siedenden Anteile vom spez. Gewicht 0,95 bis 0,96 ($\alpha_D + 32°$) sind ziemlich intensiv blau gefärbt. Man kann wohl annehmen, daß diese Farbe wie bei andern blauen ätherischen Ölen auf die Gegenwart von Azulen zurückzuführen ist.

Es ist notwendig, hier einige Worte über das sogenannte „Camphorogenol", das von 212 bis 213° siedet und angeblich die Formel $C_{10}H_{18}O_2$ besitzt, zu sagen. Nach Yoshida[3]) soll es sich bei längerem Kochen unter Abscheidung von Campher polymerisieren, durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure, Essigsäureanhydrid oder Benzoesäure soll es Campher bilden und beim Erwärmen mit Natrium und Alkohol in Borneol übergehen.

Ein Körper mit diesen Eigenschaften kommt nun tatsächlich im Campheröl nicht vor, und das „Camphorogenol" ist weiter nichts als eine hauptsächlich aus Campher und Terpineol bestehende Fraktion, die sich gegen Reagenzien wie das „Camphorogenol" verhält[4]). Beim Kochen zersetzt sich ein Teil des Terpineols in Terpene und Wasser, und der in Terpenen weniger lösliche Campher scheidet sich teilweise aus. Wird durch Salpetersäure das Terpineol wegoxydiert, so bleibt der schwer angreifbare Campher zurück, und beim Behandeln mit Natrium muß der bereits vorhandene Campher zu Borneol reduziert werden.

Eigenschaften. Normales Campheröl, d. h. das Öl mit allen seinen Bestandteilen, wie es durch Destillation des Campherholzes gewonnen wird, bildet eine breiartige Masse oder eine mehr oder weniger mit Campher durchsetzte Flüssigkeit. Gewöhnlich

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 21.

[2]) J. Chem. Ind. Tokyo 19 (1916), 815; Journ. Soc. chem. Ind. 35 (1916), 1178.

[3]) Anm. 3 auf S. 674.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 9.

bezeichnet man aber als Campheröl das nach dem Abfiltrieren und Abpressen des Camphers übrigbleibende Öl. So kam es Mitte der achtziger Jahre in den Handel und enthielt noch große Mengen Campher aufgelöst, den man durch Fraktionieren und Abkühlen gewinnen konnte. Jetzt werden diese Operationen schon in Japan ausgeführt, denn das gegenwärtig von dort ausgeführte Campheröl ist fast frei von Campher.

Man unterscheidet 3 Sorten Öl, die in ihren Bestandteilen stark voneinander abweichen. Den Maßstab für ihre Bewertung bildet das spezifische Gewicht.

1. Campher-Rohöl.[1]) Es ist das nach Entfernung des auskristallisierten Camphers zurückbleibende Öl, eine hellgelbe bis braungelbe Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,95 bis 0,995. Es wird in Japan fraktioniert und zerlegt in: Weißöl, Rotöl und Campher.

2. Campherweißöl, Weißes Campheröl. Besteht aus den niedrigst siedenden Bestandteilen und enthält fast nur Terpene sowie etwas Cineol. d_{15° 0,87 bis 0,91.

3. Campherrotöl, Rotes, Braunes oder Schwarzes Campheröl. Ist das höher als Campher siedende Öl und enthält Safrol, Phenole und Sesquiterpene. d_{15° meist von 1,000 bis 1,035.

Während früher diese drei Öle von stets gleichen Eigenschaften und gleicher Zusammensetzung geliefert wurden, ist in den letzten Jahren darin ein für den Verbrauch und die Weiterverarbeitung recht unangenehmer Wandel eingetreten. Schimmel & Co. schreiben darüber in ihrem Bericht **1927**, 9:

„Bekanntlich wird braunes Campheröl in Japan und China auf Grund seines spezifischen Gewichts gehandelt, und Jahrzehnte hindurch haben die Lieferungen der ostasiatischen Ablader keinerlei Anlaß zu Beanstandungen gegeben. Überraschenderweise ist man nun allem Anschein nach dazu übergegangen, sich drüben der bei der einheimischen Safroldarstellung abfallenden Campherölfraktionen dadurch zu entledigen, daß man sie entweder dem braunen Campheröl oder der weißen Qualität in einem Maße beimengt, wie es das spezifische Gewicht jeweils zuläßt. Naturgemäß waren besonders die Qualitäten mit einem spezifischen Gewicht unter 1,000 diesen Verfälschungen ausgesetzt, während Öle mit hoher Dichte solche Zusätze ja nicht zulassen.“

[1]) Nakazo Sugiyama, Journ. pharm. Soc. of Japan **1902**, Nr. 242; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1902**, 16.

Die unter 2. und 3. genannten Öle werden in Europa und Nordamerika durch fraktionierte Destillation weiter in ihre Bestandteile zerlegt, wobei als Hauptprodukt Safrol gewonnen wird. Die dabei abfallenden Produkte kommen in den Handel als leichtes (niedrigst siedende), schweres (hoch siedende) und blaues Campheröl (höchst siedende Anteile).

Die Eigenschaften der so bezeichneten Produkte wechseln, da sie vom Rohmaterial und der Arbeitsweise abhängig sind.

Das leichte Campheröl eignet sich als Ersatz für Terpentinöl, als Streckungs- und Verdünnungsmittel für Ölfarben und Lacke, für Asphalt-, Teer- und Dachfarben, zum Ansetzen von Schuhcreme, Bohnerwachs usw., sowie in der Druckerei zum Reinigen von Typen, Platten und Walzen. Es kommt zurzeit in drei Sorten[1]) in den Handel.

Marke **CLA:** sehr mild, Dichte 0,86, Siedeverhalten: 167 bis 195°, Entflammungspunkt: 41° C.

Marke **CLS:** anregend im Geruch, Dichte 0,88, Siedeverhalten: 176 bis 210°, Entflammungspunkt: 44° C.

Marke **FL:** mit Coniferengeruch, Dichte 0,89, Siedeverhalten: 180 bis 210°, Entflammungspunkt: 46° C.

Schweres Campheröl wird ebenfalls in der Lackfabrikation, ferner zum Parfümieren von billigen Seifen, besonders Schmierseife, von Wichse und Hufschmiere, sowie zum Verdecken des strengen Geruchs von Mineralölen, Wagenfetten und Schmierölen benutzt. d_{15° um 0,95 herum; Siedetemperatur etwa 270 bis 300°.

Blaues Campheröl wird zu ähnlichen Zwecken wie das vorhergehende verwendet. d_{15° etwa 0,95 bis 0,96; Siedetemperatur um 300°.

Öle, die aus verschiedenen Teilen des Campherbaums gewonnen worden sind.

BLÄTTERÖL. Was die Eigenschaften der aus Campherblättern destillierten Öle, von denen auf S. 658 die Rede war, anbetrifft, so war ein von Schimmel & Co.[2]) aus trocknen Blättern

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 12.

[2]) Ebenda Oktober **1892**, 11.

gewonnenes Öl bei gewöhnlicher Temperatur ganz von ausgeschiedenem Campher durchsetzt und siedete von 170 bis 270°. — Zwei von D. Hooper[1]) aus frischen Blättern in Indien dargestellte Öle verhielten sich folgendermaßen: 1. $d_{15°}$ 0,9322, α_D + 4°32'; Camphergehalt 10 bis 15 %. 2. d 0,9314, α_D + 27°; Camphergehalt 75 %. — Zwei ebenfalls aus frischen Blättern in Amani gewonnene Öle hatten nach den Untersuchungen von Schimmel & Co.[2]) die Eigenschaften: 1. $d_{15°}$ 0,9236, α_D + 39°20'. Das Öl stellte das Filtrat des freiwillig Campher abscheidenden Originalöls dar; es enthielt kein Safrol. Camphergehalt, durch Destillation bestimmt (s. unten) 75 %. 2. $d_{15°}$ 0,9203; α_D + 39°42'. — Ein Campherblätteröl aus den Malayenstaaten[3]) bildete eine blaßgelbe, von Kristallen durchsetzte Flüssigkeit von mildem Camphergeruch. Durch Abkühlen auf — 10° ließen sich aus dem Öl 19,3 % Campher gewinnen. Das von Campher befreite Produkt zeigte die Konstanten: $d_{15°}$ 0,913, α_D + 41°1'. Das Öl enthielt kein Safrol. — Blätteröl aus Mauritius[4]) hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9162, α_D — 18°38' (!). Campher war nicht nachweisbar; Cineolgehalt, durch Resorcin bestimmt, 56 %. — Öl aus Blättern von Campherbäumen, die in Dehra Dun[5]) angepflanzt sind: $d_{30°}^{30°}$ 0,9165, $\alpha_{D30°}$ + 32,740°, n_D 1,47, Camphergehalt 38 %. — Ein aus Blättern und Zweigen in Pegli[6]) bei Genua hergestelltes Öl zeigte: $d_{15°}$ 0,922, α_D + 37°, $n_{D20°}$ 1,4768, S. Z. 1,06, V. Z. 4,26, V. Z. nach Actlg. 24,52.

ÖL AUS ZWEIGEN. Von Mauritius[4]): $d_{15°}$ 0,9143 und 0,9243; α_D — 15°22' und — 11°37', weder Campher noch Safrol wurden gefunden; Cineolgehalt (mit Resorcin bestimmt) 54 %. — Aus Dehra Dun[5]): $d_{30°}^{30°}$ 0,8777, $n_{D30°}$ 1,473; enthielt Campher, aber kein Cineol.

ÖL AUS HOLZ. Von Mauritius[4]): $d_{15°}$ 0,9164; α_D — 11°26'; weder Campher noch Safrol konnten festgestellt werden. — Aus Dehra Dun[6]): $d_{30°}^{30°}$ 0,9313; $[\alpha]$ + 34,44°; $n_{D30°}$ 1,4767; enthielt Safrol, aber kein Cineol und kein blaues Öl.

---

[1]) Pharmaceutical Journ. **56** (1896), 21.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 40; Oktober **1910**, 28.

[3]) Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 46.

[4]) Ebenda **14** (1916), 577.

[5]) Journ. Soc. chem. Ind. **39** (1920), 296.

[6]) Riv. ital. delle ess. e dei prof. **4** (1922), 63.

ÖL AUS WURZELN. Ein aus Campherwurzeln[1]) destilliertes Öl war bei gewöhnlicher Temperatur durch Campherausscheidung fest; $d_{45°}$ (bei welcher Temperatur alles geschmolzen war) 0,957. — Von Mauritius[2]): $d_{15°}$ 0,9508; $\alpha_D + 13°36'$; Cineolgehalt (mit Resorcin bestimmt) 38 %; Camphergehalt 6 %; viel Safrol. — Das Öl aus der Wurzel von Bäumen aus dem botanischen Garten in Neapel[3]) hatte folgende Eigenschaften: Siedeverhalten 185 bis 240°, Erstp. unter —12°, $d_{15°}$ 1,0664, $[\alpha]_D + 8,9°$, löslich in 0,33 Vol. 90 %igen Alkohols, S. Z. 0,54, V. Z. 1,96, E. Z. 1,42, V. Z. nach Actlg. 9,66, Aldehydgehalt 5,21 %.

Bestimmung des Camphers im Campheröl. Zu einer annähernden Bestimmung der Menge des in einem ätherischen Öl enthaltenen Camphers kann man ihn durch wiederholte fraktionierte Destillation des Öls abscheiden und wägen, wozu H. Löhr[4]) eine Anleitung gegeben hat.

Ist das zu untersuchende Öl, von dem man mindestens 300 g zur Bestimmung anwendet, sehr campherreich, so läßt man es zunächst im Kältegemisch ausfrieren und behandelt den ausgeschiedenen Campher, wie weiter unten angegeben. Jetzt wird das Öl destilliert und in drei Fraktionen, bis 195°, 195 bis 220° und über 220°, getrennt aufgefangen. Die erste und die dritte Fraktion enthalten keinen Campher, die zweite wird eine Stunde lang in einer Kältemischung gut abgekühlt und der ausgeschiedene Campher vor der Wasserluftpumpe scharf abgesaugt. Um den Campher vollständiger von noch anhängendem Öl zu befreien, schlägt man ihn in ein geeignetes Filtriertuch, packt dieses in Filtrierpapier, bringt das Ganze unter eine Presse und läßt es zunächst eine halbe Stunde liegen; dann packt man den Campherkuchen nochmals zwischen frisches Filtrierpapier und läßt ihn abermals eine Viertelstunde unter der Presse liegen, sammelt dann den Campher und wägt. Das nach dem Ausfrieren des Camphers abgesaugte Öl wird nun von neuem der fraktionierten Destillation unterworfen und dabei ebenfalls die Fraktion 205 bis 220° herausgenommen, die wiederum so behandelt wird, wie nach der ersten Destillation, nur preßt man jetzt nur einmal, und zwar 20 Minuten lang ab. Zur vollständigen Abscheidung des Camphers sind 5 Destillationen notwendig, bei denen man jedesmal die Fraktionen 205 bis 220° gesondert auffängt und auf die angegebene Weise den Campher isoliert.

Eine andere Methode ist von T. Yahagi[5]) empfohlen worden. Sie gründet sich auf die Löslichkeit von Campher in Schwefel-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1892**, 11.
[2]) Bull. Imp. Inst. **14** (1916), 577.
[3]) Annali di Chim. applic. **16** (1926), 7.
[4]) Chem.-Ztg. **25** (1901), 292.
[5]) Scientific Papers of the Central Research Institute of the Government Monopoly Bureau of Japan. No. 23, Tokyo 1928.

säure, eine Eigenschaft, die schon A. Hesse[1]) benutzt hat, um rohen Campher zu reinigen.

Man fügt zu etwa 10 g Campheröl 20 g 80%ige Schwefelsäure, schüttelt gut durch und läßt das Gemisch ungefähr 12 Stunden stehen. Hierbei wird der gesamte Campher von der Schwefelsäure gelöst, während sich das Öl, das von der Säure nicht verharzt wird, an der Oberfläche abscheidet. Nun trennt man die Schwefelsäurelösung, fügt zu ihr einige ccm einer 10%igen, wäßrigen Kaliumbichromatlösung hinzu und schüttelt, um etwa gelöstes Öl zu oxydieren, kurze Zeit gut durch. Der Campher wird dadurch nicht angegriffen. Nachdem man die Schwefelsäure mit verdünnter Sodalösung neutralisiert hat, destilliert man das Ganze mit Wasserdampf, wobei der Campher übergeht. Er wird auf einem Filter gesammelt, in einem Exsikkator getrocknet und gewogen.

Die Methode hat sich im Laboratorium des Central Research Institute of the Government Monopoly Bureau of Japan bewährt. Berichte über Erfahrungen von andrer Seite liegen noch nicht vor.

Bestimmung der Verunreinigungen des rohen Camphers. Zur Bestimmung des Wassers im Rohcampher[2]) wird von S. Yamada und T. Koshidaka[3]) ein besonderer Apparat empfohlen, bei dem die mit Hilfe von Toluol oder Xylol durch Destillation von dem Campher getrennte Wassermenge gemessen wird.

Auf die Tatsache, daß Campheröl reichlich, Campher selbst aber nur wenig Halogen absorbiert, haben dieselben Autoren[4]) ein Verfahren ausgearbeitet, durch das sie bei Einhaltung bestimmter Bedingungen, wie Konzentration, Reaktionsdauer und Temperatur, mit Hilfe der Jodzahlen die öligen Verunreinigungen des Rohcamphers bestimmen.

Produktion und Handel. Bis etwa Mitte der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts war Japan fast das einzige Land, das den Weltmarkt mit Campher und Campheröl versorgte. Produktionsgebiete sind die zwischen Formosa und Japan liegenden Riukiu-Inseln, ferner die Inseln Kiuschiu, Tsuschima und Schikoku und auf der Hauptinsel Honschiu (Hondo) hauptsächlich die Bezirke Totomi, Suruga, Idzu und Kii. Als nach dem japanisch-chinesischen

[1]) D.R.P. 164507; Chem. Zentralbl. 1905, II. 1750.

[2]) Vgl. auch Bd. I, S. 571.

[3]) Journ. Soc. chem. Ind., Japan **30** (1927), 356. — Chem. Zentralbl. **1927**, II. 1373.

[4]) Journ. Soc. chem. Ind., Japan (Suppl.) **31** (1928), 141 B.

Kriege die chinesische Insel Formosa (Taiwan) in japanischen Besitz übergegangen war, war es eine der ersten Handlungen der neuen Regierung, die dortigen reichen Campherwälder planvoll auszubeuten. Zur Deckung der hohen Kosten, die hierdurch verursacht wurden, und angesichts der steigenden Nachfrage erklärte die Regierung die Camphergewinnung als Staatsmonopol, und zwar in Altjapan i. J. 1899, auf Formosa i. J. 1903. Zur Überwachung der Produktion wurden eine Reihe von sog. Campherämtern eingesetzt, in Altjapan in Nagasaki, Kobe, Kagoschima, Kumamoto, Fukuoka, auf Formosa in Taipeh, Schiuchiku, Bioritsu, Taichu und Bato. Die Erzeuger sind gehalten, ihre gesamte Ware zu einem festgesetzten Preise an die Ämter zu verkaufen, die durch Agenten den Rohcampher an in- oder ausländische Raffinerien weiter verkaufen, auch das Öl nach Entziehung des darin enthaltenen Camphers, entweder roh oder fraktioniert, absetzen. Bis 1909 war die englische Firma Samuel, Samuel & Co. mit dem Verkauf der Monopolerzeugnisse beauftragt, von da ab die japanische Firma Mitsui & Co. Die hohen Preise, die um die Mitte des abgelaufenen Jahrzehnts die Monopolverwaltung forderte, und die den Marktpreis bis auf das Dreifache des normalen Standes trieben, gab Veranlassung zur Erschließung einer Reihe von neuen Quellen. Zunächst warf sich die Industrie auf die Synthese des Camphers, die kurz vorher in technisch befriedigender Weise gelungen war und bei den hohen Preisen auch Gewinn versprach; dann sah man sich nach andern natürlichen Quellen um, namentlich in China, wo die südlichen Provinzen Fokien, Tschekiang, Kwangtung, Kwangsi, Kiangsi, Szetschuan, Hupeh und Hunan nicht unbeträchtliche Mengen Campher auf den Markt brachten. Mit dem Sinken der Weltmarktpreise sanken allerdings diese Zufuhren wieder.

Das über die Produktion und Ausfuhr von Campher und Campheröl vorliegende statistische Material ist bei der Bedeutung beider Artikel für so mancherlei Gewerbezweige sehr reichlich und bei der Zurückhaltung der Japaner, die sich augenscheinlich nicht gern in die Karten sehen lassen, nicht frei von Widersprüchen zwischen den amtlichen japanischen Ziffern und den Angaben verschiedener amtlicher europäischer Vertreter (Konsuln, Handelssachverständiger). Nachstehend sind die wichtigsten Werte wiedergegeben, die über Erzeugung und Ausfuhr der beiden Artikel in den einzelnen Gebieten ein ungefähres Bild geben.

PRODUKTION VON ROHCAMPHER.

Altjapan (ohne Formosa):

Jahr	Kin [1]	Jahr	Kin
1912	976 938 [2])	1921	1 168 400
1913	995 896	1922	597 100
1914	1 115 500	1923	749 700
1915	2 564 869	1924	1 436 900 [3])
1917	982 608 [2])	1925	1 960 000 [4])
1920	907 300 [3])		

Formosa:

Jahr	Kin	Jahr	Kin
1912	4 138 900 [3])	1922	1 272 700
1916	4 950 300	1923	1 972 800
1920	2 103 800	1924	1 685 500 [3])
1921	1 383 700	1925	1 420 000 [4])

GEWINNUNG AN RAFFINIERTEM CAMPHER in Japan:

Jahr	Kin	Jahr	Kin
1912	2 086 000 [2])	1922	3 489 000 [5])
1913	2 319 000	1923	2 856 000
1914	3 114 000	1924	3 667 000
1915	4 372 000	1925	3 279 000
1916	4 635 000	1926	2 946 000
1917	2 709 000 [2])	1927	1 888 300 [5])

PRODUKTION VON CAMPHERÖL.

Altjapan:

Jahr	Kin	Jahr	Kin
1912	1 687 000 [3])	1922	1 095 700
1916	3 032 900	1923	1 271 100
1920	1 531 900	1924	2 508 100 [4])
1921	2 126 300	1925	3 400 000 [4])

Formosa:

Jahr	Kin	Jahr	Kin
1912	5 386 000 [3])	1922	2 715 900
1916	7 978 100	1923	4 423 400
1920	3 892 800	1924	4 167 400 [3])
1921	2 396 300		

[1]) 1 Kin = 601 Gramm.

[2]) Drug and chem. Markets **7** (1920), 165; Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 9.

[3]) Chem. Industrie **49** (1926), 588.

[4]) Oil Paint and Drug Reporter **109** (1926), Nr. 27, S. 74; Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 9.

[5]) Drug Markets **2** (1928), 215; Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 10.

AUSFUHR VON CAMPHER.

Altjapan:

Jahr	Kin	Jahr	Kin
1914	3 073 800 [1]	1919	2 031 200 [1]
1915	3 880 000	1923	4 283 800 [2]
1916	5 753 800	1924	3 162 500 [2]
1917	3 119 900	1925	3 400 000 [3]
1918	1 764 200		

Formosa:

Jahr	Kin	Jahr	Kin
1913	5 941 815 [2]	1919	3 478 620
1914	6 693 225	1920	2 928 974
1915	6 286 706	1921	915 564
1916	7 866 509	1924	3 615 000
1917	6 156 711	1925	2 601 000
1918	3 837 735		

VERTEILUNG DER AUSFUHR VON CAMPHER AUF DIE EINZELNEN LÄNDER.

Die Ausfuhr von Campher aus Japan verteilte sich 1926 auf die Einfuhrländer in folgender Weise[4]):

Land	Menge		Anteil
Vereinigte Staaten von Nordamerika	17 890	Pikuls	= 45 %
Britisch-Indien	9 684	„	= 25 %
Frankreich	3 767	„	= 9 %
England	2 495	„	= 6 %
Australien	1 277	„	= 3 %
Deutschland	1 236	„	= 3 %
Andere Länder	3 489	„	= 9 %
Insgesamt:	30 838	Pikuls.	

China:

Die Campherausfuhr[5]) aus China belief sich im Jahre 1891 (vor der Abtretung Formosas) auf 17 000 Pikuls (über 2 250 000 lbs.), und im Jahre 1905 hatte die Provinz Fukien allein noch mehr Campherbäume als Formosa. In den Jahren 1903 bis 1907 jedoch traten die Japaner in der Provinz auf. Nach Angaben einer chinesischen Autorität wollten sie sich ein Monopol schaffen und glaubten, die Industrie in Fukien durch Raubbau so schnell wie möglich zugrunde richten zu müssen. In kurzer Zeit stieg

---

[1]) Drug and chem. Markets **7** (1920), 165; Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 9.
[2]) Chem. Industrie **48** (1925), 611.
[3]) Ebenda **49** (1926), 588.
[4]) Ebenda **50** (1927), 843.
[5]) Bull. Imp. Inst. **18** (1920) 524.

denn auch die Campherausfuhr aus Futschou bedeutend (von 264 cwts. 1902 auf 13 535 cwts. (1 516 600 lbs.) 1906, um dann infolge der Mißwirtschaft ständig zu fallen, wie aus folgender Statistik hervorgeht:

1907 . . .	3 433 937 lbs.	1914 . . .	241 333 lbs.
1908 . . .	1 742 933 „	1915 . . .	181 735 „
1911 . . .	448 133 „	1916 . . .	316 933 „
1912 . . .	331 000 „	1917 . . .	472 933 „
1913 . . .	248 700 „		

Da im Süden der Provinz Kiangsi noch nicht ausgebeutete Campherwälder vorhanden waren, konnte die Campherindustrie, veranlaßt durch die steigenden Preise und die verminderte Ausfuhr aus Formosa, nach 1915 in China wiederaufleben. Im Jahre 1919 wurden in Kiukiang allein 332 266 lbs. Campher erzeugt, und die folgende Statistik[1]) zeigt deutlich, welchen bedeutenden Aufschwung der Campherexport aus China vom Jahre 1919 an wieder genommen hat.

1916	2 377	Pikuls[2])	(316 850 lbs.)
1917	3 547	„	(472 800 „)
1918	5 742	„	(765 400 „)
1919	23 093	„	(3 078 300 „)
1920	29 997	„	(3 998 600 „).

Seitdem ist die Ausfuhr wieder gesunken. Sie betrug 1922 11 256 Pikuls und 1923 15 103 Pikuls[3]).

Japan:

AUSFUHR VON CAMPHERÖL.

Jahr	Kin	Jahr	Kin
1914	1 366 900[4])	1920	2 342 400[5])
1915	2 313 300	1921	805 600[5])
1916	1 971 600	1924	2 900 000[6])
1917	1 713 600	1925	1 400 000[6])
1918	1 370 800	1926	2 660 000[7])
1919	1 030 600		

[1]) Drug and chem. Markets **9** (1921), 1206; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 12.
[2]) 1 Pikul = 60,543 kg.
[3]) Chemist and Druggist **105** (1926), 403.
[4]) Drug and chem. Markets **7** (1920), 165; Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 9.
[5]) Chemist and Druggist **96** (1922), 468; Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 11.
[6]) Chem. Industrie **49** (1926), 939.
[7]) Ebenda **50** (1927), 1035.

China:

Die chinesische Ausfuhrstatistik führte im Jahre 1924 zum erstenmal Campheröl mit auf.[1]) Die Ausfuhr betrug 1924 540 000 kg, 1925 108 000 kg und 1926 101 000 kg.

Die Stellung des natürlichen Camphers gegenüber dem künstlichen auf dem amerikanischen Markt ergibt sich aus der folgenden Einfuhrstatistik der Vereinigten Staaten[2]):

	Einfuhr:		
	1925	1926	1927 (Jan. bis Juni)
Natürlicher Campher, roh . .	1075 t	915 t	575 t
„ „ raffiniert	715 „	530 „	320 „
Synthetischer Campher . . .	820 „	1335 „	610 „

396. Öl der Blätter von Cinnamomum camphora × C. glanduliferum.

Ein in der Villa Flora in Cannes wachsender Campherbaum wurde durch die botanische Untersuchung als ein Bastard zwischen *Cinnamomum camphora* Nees et Eberm. und *C. glanduliferum* Meissn. erkannt.

Das aus den Blättern gewonnene Öl[3]) stellte eine bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige, von Campher durchsetzte Masse dar, aus der durch Abkühlen und Abpressen 60 % Campher gewonnen wurde. Das übrigbleibende Öl hatte die Eigenschaften: d_{15° 1,0465, - 34° 24′, S. Z. 1, E. Z. 23,3, E. Z. nach Actlg. 46,2; löslich in 0,8 Vol. 80 %igen Alkohols; nicht völlig klar löslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols. Safrol war nicht in dem Öl enthalten.

Aus den Blättern desselben, in Italien gewachsenen Bastards wurde kein fester Campher, sondern ein flüssiges ätherisches Öl erhalten.

Im Jahre 1908 hatte I. Giglioli[4]) die Vermutung ausgesprochen, daß sich auf den Borromeischen Inseln im Lago Maggiore Campherbäume befänden, die durch Kreuzung von *Cinnamomum camphora* Nees et Ebermeyer und *Cinnamomum glanduliferum* Meissn. entstanden seien. Wie F. Cavara[5]) mitteilt, konnte er diese Vermutung Gigliolis insofern

[1]) Zander, Weltproduktion und Welthandel von ätherischen Ölen. Berlin 1928, S. 204.

[2]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. 1928, 11.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1913, 40.

[4]) La Canfora Italiana, Rom 1907, S. 198.

[5]) Riv. ital. delle ess. e dei prof. 4 (1922), 39.

bestätigen, als er im Botanischen Garten von Neapel aus Samen eines Campherbaumes ebenfalls eine Bastardpflanze der beiden genannten Arten erhielt. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß sich in der Nähe des Campherbaumes drei Exemplare von *Cinnamomum glanduliferum* befanden. Solche vor allem durch die Blattform charakteristischen Bastarde kommen nach Cavara auch in Stresa am Lago Maggiore, im botanischen Garten von Brera (Mailand) und in Urio (Provinz Como) vor.

397. Shô-Gyūöl.

Herkunft und Gewinnung. Der das Shô-Gyuöl liefernde Baum, der früher für eine Spielart des echten Campherbaumes gehalten wurde, ist als eine besondere Spezies erkannt und von Hayata[1]) „*Cinnamomum kanahirai* Hay." genannt worden. Der Stamm dieses in verschiedenen Gegenden Formosas vorkommenden Baumes erreicht eine Höhe von 40 bis 50 und an der Basis einen Umfang von 15 bis 20 englischen Fuß. Seine Rinde ist mehr bräunlichrot als die von *Cinnamomum camphora,* das Holz ist weißer, weicher und saftiger und kann leicht zerkleinert werden. Ferner unterscheiden sich auch die Blätter durch ihre dunkelgrüne Farbe und größere Dicke von denen des Campherbaumes. Da, wie K. Nagai[2]) berichtet, die beblätterten Zweige häufig so hoch hängen, daß man sie nur schwer erreichen kann, unterscheidet man die Bäume am leichtesten durch Abschaben einer kleinen Holzprobe, am besten der Wurzeln: durch den Geruch erkennt man dann sofort, ob man es mit dem Campher- oder dem Shô-Gyu-Baum, den die Eingeborenen „Gu-Chiu" nennen, zu tun hat. Das Öl wird aus dem Holz in einer Ausbeute von 1,3 bis 3 % gewonnen (im Durchschnitt 2,5 %). Im ganzen würde eine Jahresproduktion von 600000 Kin leicht möglich sein.

Eigenschaften[2]). d 0,900 bis 1,031; α_D + 7,75 bis + 30°; n_D 1,4750 bis 1,51302; S. Z. 0,1 bis 0,96; E. Z. 0 bis 2,4; E. Z. nach Actlg. 46,6 bis 129,4; löslich in 1 bis 12,5 Vol. 80 %igen Alkohols.

---

[1]) Ic. Pl. Formosana III. 159; Kew Bull. 1927, 157.

[2]) K. Nagai, Investigation of the Shô-Gyū and Yu-Ju Oils produced in Formosa. Monopoly Bureau, Government of Formosa. Taihoku 1914. Die etwa 50 Seiten starke Broschüre ist mit zahlreichen Abbildungen des Shô-Gyū- und Yu-Ju-Baumes und mit vielen Karten versehen, auf denen die Verbreitung dieser Bäume in den verschiedenen Gegenden Formosas eingezeichnet ist.

Zusammensetzung[1]. Von Bestandteilen wurde eine ganze Anzahl ermittelt.

Formaldehyd, gekennzeichnet durch die Riminische[2]) Reaktion. Sabinen (Sabinensäure, Smp. 57°, und deren Überführung in Sabinaketon). Dipenten (Tetrabromid, Smp. 123 bis 124°).

Sowohl α- wie auch γ-Terpinen kommen in dem Shô-Gyū-Öl vor und wurden durch Oxydation zum Erythrit (γ-Terpinen) vom Smp. 236° und zur i-α, α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyladipinsäure (α-Terpinen) vom Smp. 188 bis 189° charakterisiert. Linalool einwandfrei nachzuweisen, war nicht möglich.

Die Anteile vom Sdp. 207 bis 213° enthielten Terpinenol-4, dessen Anwesenheit durch Überführung in Terpinenterpin und 1,2,4-Trioxyterpan sichergestellt wurde. Nach Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung bildete sich aus dem Trioxyterpan α,α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyladipinsäure, die ihrerseits in saurer Lösung mit Hilfe von Kaliumpermanganat in ω-Dimethylacetonylaceton übergeführt wurde. Außerdem bildete das Trioxyterpan beim Kochen mit verdünnter Salzsäure p-Cymol und Carvenon. Ferner schmolzen das Nitrosochlorid bei 111 bis 112°, das Nitrolpiperidid bei 172 bis 174°, das Phenylurethan bei 71 bis 72° und das Naphthylurethan bei 105,5 bis 106,5°. Das Terpinenol ist in ziemlich großer Menge in dem Öl vorhanden.

Die Versuche, Campher und Terpineol nachzuweisen, blieben ohne Erfolg. Dagegen war es möglich, das Vorkommen von Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 80,5°) und von Citronellol (Silbersalz des sauren Phthalats, Smp. 125 bis 126°) festzustellen.

Safrol wurde durch Oxydation zu Piperonylsäure (Smp. 228°) und Eugenol durch Darstellung des Benzoyleugenols nach Schotten-Baumann (Smp. 69°) charakterisiert. Vielleicht ist auch Cadinen (Farbreaktion) in dem Öl anwesend.

Öle von Spielarten des echten Campherbaums.

(Yu-Ju-, Schiu-, Ho- und Hoschoöl.)

Man weiß seit langer Zeit, daß Menge und Beschaffenheit des vom Campherbaum, *Cinnamomum camphora* Nees, gebildeten ätherischen Öls sehr verschieden sein können. In

[1]) Vgl. Anm. 2 auf S. 690.

[2]) Vgl. Chem. Zentralbl. 1898, I. 1152.

manchen Gegenden Formosas erhält man zum Beispiel bei der Wasserdampfdestillation von Campherbaumwurzeln, -holz oder -blättern viel festen Campher neben wenig flüssigem Öl, in andern Distrikten hingegen wenig oder gar keinen festen Campher, aber viel flüssiges ätherisches Öl. Nach F. N. Howes[1]) zeigen nun die einzelnen Campherbäume, die verschiedene ätherische Öle (z. B. die mehr oder weniger Campher enthaltenden Campheröle, Schiuöle und Yu-Juöl) liefern, äußerlich keine morphologischen Unterschiede. Er bezeichnet darum alle diese Bäume mit *Cinnamomum camphora* Nees, obwohl sie eigentlich durch Geruch und Beschaffenheit der ätherischen Öle unterscheidbare Spielarten des Campherbaumes sind.

Howes erörtert die Frage, ob die Mannigfaltigkeit der von *Cinnamomum camphora* erhaltbaren ätherischen Öle mehr eine Folge von ererbten Anlagen, als von klimatischen und andern äußeren Bedingungen ist. Der in Altjapan vorkommende Campherbaum enthält abweichend von manchen auf Formosa zu findenden Sorten durchwegs Campher. Da nun Formosa bereits in tropischen Regionen gelegen ist, ebenso wie Mauritius, St. Vincent und Dominica, wo man aus den Campherbäumen nur flüssiges ätherisches Öl erhielt, glaubte man zeitweise, daß tropische Bedingungen für die Campherbildung in der Pflanze hinderlich wären. Diese Ansicht wurde aber widerlegt durch die Tatsache, daß man in andern tropischen Ländern aus den dort kultivierten Campherbäumen auch Campher gewonnen hat. — Im südlichen Formosa hat man vor einigen Jahren Campherbäume aus Samen, die von Pflanzen aus Japan stammten, gezogen und sowohl nur „flüssiges Öl", als auch „Öl und festen Campher" liefernde Bäume erhalten. Ferner hat man auf Formosa aus verschiedenen Teilen sogar ein und desselben Campherbaumes verschiedenartige Öle gewonnen. Zum Beispiel soll es Bäume geben, bei denen die eine Seite des Stammes Campher und die andere Yu-Juöl lieferte, und auch Bäume, die zu gleicher Zeit Schiuöl und Yu-Juöl im Stamm enthielten. Zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinung nimmt der Verfasser an, daß hier Bastarde von Schiu-, Yu-Ju- und echten Campherbäumen vorlagen. — In manchen Gegenden Formosas finden sich Campherbäume, die

[1]) Kew Bull. **1927**, 157.

festen Campher einerseits und nur Öl andrerseits enthalten, dicht beieinander; sie wachsen also unter ganz denselben äußeren Bedingungen auf. Demnach dürfte die Verschiedenartigkeit der gebildeten Öle nicht auf klimatische Verhältnisse, Bodenbeschaffenheit usw. zurückzuführen sein. Andrerseits geht aus Versuchen, die man mit der Kultur von Campherbäumen gemacht hat, hervor, daß ideale Wachstumsbedingungen — starker Regen, reicher Alluvialboden, geschützte Lage usw. — häufig einen niedrigen Camphergehalt der Bäume zur Folge hatten. Ganz oder teilweise im Schatten wachsende Bäume enthielten weniger Campher als dem vollen Sonnenlicht ausgesetzte. Die Erfahrung lehrte ferner, daß äußere Bedingungen, wie Klima usw., bei jungen, kräftigen Bäumen auf die Campherbildung einen weniger ungünstigen Einfluß hatten als bei zarteren Pflanzen, deren ererbte Anlagen zur Campherbildung anscheinend leichter unterdrückt wurden. — Die auf Mauritius [1]) reichlich vorkommenden Campherbäume sind in letzter Linie auf Samen zurückzuführen, die der Abbé Gallois aus China eingeführt und in den „Pamplemousses Gardens" und „Reduit Grounds" gepflanzt hatte. Auffallend war nun, daß unter diesen, nur flüssiges Öl liefernden Bäumen einer war, der im Gegensatz zu allen andern nennenswerte Mengen Campher bildete. Aus den Samen dieses Baumes, aber unter andern äußeren Bedingungen als die Mutterpflanze auf Mauritius gezogene Abkömmlinge enthielten ebenfalls mehr oder weniger Campher. — Die von Howes angeführten Beispiele zeigen, daß sowohl Vererbung als auch andere Faktoren einen Einfluß auf die Bildung von festem Campher bzw. ätherischem Öl in der Pflanze haben können. Eine restlose Klärung der vom Verfasser angeschnittenen Fragen ist auf Grund der bisherigen Erfahrungen nicht möglich.

398. Yu-Juöl.

Als Yu-Juöl beschreibt K. Nagai [2]) ein Produkt, das große Ähnlichkeit mit dem Campheröl zeigt, sich von diesem aber dadurch unterscheidet, daß es keinen festen Campher absetzt. Der Yu-Ju-Baum sieht dem Campherbaum so ähnlich, daß er nur durch den Geruch des Holzes von diesem zu unterscheiden

[1]) Vgl. Bull. Imp. Inst. **14** (1916), 577; Bericht von Schimmel & Co. **1918**, 14.
[2]) S. Anm. 2 auf S. 690.

ist. Der Baum kommt im südlichen Teil Formosas, in Höhen von etwa 2500 Fuß vor und wird dort „Oil tree“ genannt und von den Eingeborenen mit „*Jû-chiu*“ bezeichnet, was Ölbaum heißt. Die Menge des aus dem Holze des Yu-Ju-Baumes gewinnbaren cineolreicheren und keinen Campher absetzenden Öls schwankt zwischen 1 und 5, meist zwischen 2 und 3%[1]).

Das Yu-Juöl hat dieselben physikalischen Eigenschaften wie das Campheröl, nur dreht es schwächer. $d_{18°}$ 0,942 bis $d_{16°}$ 0,972; α_D + 18,88 bis + 29,85°; $n_{D19°}$ 1,47457 bis $n_{D20°}$ 1,47869. Es enthält folgende Bestandteile: Furfurol (Farbreaktion mit Anilinhydrochlorid und p-Toluidinacetat), d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 107 bis 108°; Nitrolpiperidin, Smp. 117 bis 118°; Nitrosopinen, Smp. 131 bis 132°), Camphen (Überführung in Isoborneol, Smp. 209°; Phenylurethan, Smp. 138°), β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126 bis 127°), Cineol (Cineol-Jodol, Smp. 112°), Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124 bis 125°), α-Terpineol (Nitrosochlorid, Smp. 113°; Nitrolanilid, Smp. 155 bis 156°; Phenylurethan, Smp. 113°), Safrol (Sdp. 233°; $d_{16°}$ 1,106), Eugenol (Benzoyleugenol, Smp. 69°) und Campher, der aus einer Fraktion vom Sdp. 110 bis 112° (17 mm) als feste Substanz abgeschieden wurde. Der Hauptbestandteil des Öls ist Cineol[2]).

Nahe verwandt dem echten Yu-Ju-Baum ist eine in gewissen Gegenden Formosas vorkommende, „Yu-Ju-Campherbaum“ genannte Sorte, deren Öl geringe Mengen Campher enthält.

399. Schiuöl, Hoöl und Hoschoöl.

Herkunft. Der Schiu- oder Hoscho-Baum, der sich vom echten Campherbaum äußerlich nicht unterscheidet, kommt im Zentrum und Norden Formosas, besonders in Höhenlagen von 1500 bis 2500 Fuß vor. Das Wort „Schiu“ wird auf Formosa sowohl für den Baum, als auch für das daraus gewonnene Öl gebraucht, während man das Öl in China „*Tswan Chiu*“ und in Japan „*Kusaabura*“ (= schlecht riechendes Öl) nennt. Die Ausbeute an Öl beträgt je nach den Teilen des Baumes, die

[1]) F. N. Howes, *loc. cit.*

[2]) Dem Yu-Juöl ähnlich waren die aus verschiedenen Teilen des auf Mauritius angepflanzten Campherbaums [Bull. Imp. Inst. **14** (1916), 577] erhaltenen Öle. In ihnen wurde bis zu 72% Cineol festgestellt; Campher, der zu 6% im Wurzelöl enthalten war, konnte im Blätteröl nicht nachgewiesen werden.

man der Destillation unterwirft, 2 bis 9%. Durchschnittlich enthalten die Wurzeln doppelt so viel wie der Stamm. Im Kernholz ist weniger und ein schwereres Öl vorhanden als in den nach der Peripherie zu gelegenen Teilen. Das meiste Öl erhält man aus den unteren Teilen des Stammes; nach den Ästen, Zweigen und Blättern zu nimmt der Ölgehalt ab. Andrerseits hat das Blätteröl das feinste und kräftigste Aroma [1]).

Wie aus einem Vergleich hervorging, den K. Kafuku und K. Kawaguti [2]) zwischen einem echten Campherbaum und einem sogenannten Hoschobaum anstellten, waren bei diesem die Öle von der Südseite campherreicher als die von der Nordseite. Die Öle aus den äußeren und unteren Teilen drehten stärker rechts als die aus den inneren und höheren. Für den Gehalt an alkoholischen Bestandteilen galt das Umgekehrte. Das Öl der Blätter enthielt nur Spuren von Campher, drehte stark links und enthielt die meisten alkoholischen Bestandteile (über 28%, berechnet als $C_{10}H_{18}O$).

Das von den Japanern auf den Markt gebrachte Schiuöl — jetzt „Ho-Öl" genannt — ist nach einer Mitteilung des Herrn Dr. K. Oelsner an Schimmel & Co. A.-G. [3]) eine linaloolreiche Fraktion des Hoscho-Öls. Dieses wird, wie bereits erwähnt, auf Formosa aus einer Abart des Campherbaums gewonnen und enthält meist 35% und mehr Campher und fast ebensoviel Linalool. Bei einigen Sorten ist der Gehalt an Linalool aber sehr gering. Da der Bestand an echten Campherbäumen immer kleiner wird, sind die Japaner gezwungen, einen großen Teil ihres Camphers durch Verarbeitung von Hoscho-Bäumen zu gewinnen. Die bei der Zerlegung des Rohöls gewonnene, wohlriechende, linaloolreiche Fraktion nannte man Ho-Öl. „Ho" bedeutet wohlriechend, „Scho" bedeutet Campher. Darum bezeichnete man mit Hoscho-Öl das Campher und Linalool enthaltende Öl. Die alte Bezeichnung Schiuöl — Schu-yu (nicht zu verwechseln mit dem Yu-Juöl) —, schlechtriechendes Öl, ist damit zu erklären, daß die Eingeborenen bei der Verarbeitung des Holzes an Stelle des wertvollen Camphers ein für sie weniger gewinnbringendes Öl erhielten. Sie nannten es darum Schu-yu.

Im Gegensatz zu dem japanischen Schiuöl ist das chinesische Schiuöl ein unverändertes Naturprodukt, dessen Linaloolgehalt schwankt, im Durchschnitt aber 60% beträgt.

[1]) F. N. Howes, Kew Bull. **1927**, 157.

[2]) Journ. pharm. Soc. of Japan **1926**, Nr. 528.

[3]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1929**, 89.

Im Jahre 1912 ist unter dem Titel „Shiu oil" eine mit Illustrationen ausgestattete Broschüre von K. Nagai in japanischer Sprache erschienen. Da sie bisher nicht übersetzt ist, kann über ihren Inhalt nichts mitgeteilt werden.

Eigenschaften. Ein von Keimazu untersuchtes Öl, das zu der unter „Zusammensetzung" beschriebenen Untersuchung gedient hat, hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9279, α_D + 17° 6′ bis + 17° 19′. Ganz verschieden davon waren die Eigenschaften von 8 Mustern Schiuöl, die in den Jahren vor 1912 von Japan aus nach Europa gekommen sind. $d_{15°}$ 0,870 bis 0,8952; α_D — 0° 51′ bis — 15° 30′; S. Z. bis 0,6; E. Z. 0,5 bis 28; Gehalt an $C_{10}H_{18}O$ 65,5 bis 90 % (durch Actlg. des mit 4 Vol. Xylol verdünnten Öls bestimmt); löslich in 1,8 bis 10 Vol. 70 %igen Alkohols.

Teilweise etwas anders zusammengesetzt waren die zahlreichen, seit 1912 untersuchten Proben. $d_{15°}$ 0,8725 bis 0,8940; α_D — 8° 25′ bis — 14° 54′; $n_{D20°}$ 1,46281 bis 1,46559; S. Z. bis 0,5; E. Z. bis 7,3; löslich in 3 bis 5 Vol. und mehr 60 %igen und in 1 bis 2 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols. Camphergehalt (nach der Permanganatmethode[1]) bestimmt) 8 bis 15 %, ausnahmsweise bis herab zu 4 %.

Die Eigenschaften von 4 in jüngster Zeit untersuchten Ölen, die als Qualität I bis IV bezeichnet waren, sind aus der nachfolgenden Tabelle zu ersehen.

	Qual. I.	Qual. II.	Qual. III.	Qual. IV.
$d_{15°}$	0,8900	0,9130	0,9386	0,8886
α_D	— 12° 33′	— 4°	+ 14° 40′	— 10° 10′
S. Z.	0,3	0,9	0,3	0,3
E. Z.	0,8	0,9	0,9	0,9
Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (in Xylollsg. 1 + 4 acetyliert)	52,8 %	40,7 %	18,1 %	52,8 %
Löslichkeit in 70 %ig. Alkohol	1,9 Vol. u. m.	1,8 Vol. u. m.	2,1 Vol. u. m.	1,8 Vol. u. m.
Camphergehalt (Permanganat-Methode)	6,8 %	30,2 %	47,2 %	4,2 %
Siedeverhalten (100 ccm aus Ladenburgkolben, 760 mm):				
190—195°	— %	25 %	39 %	— %
195—203°	67 %	35 %	20 %	51 %
203—210°	23 %	22 %	10 %	34 %
210—220°	7 %	14 %	26 %	8 %

[1]) Siehe unter Cayenne-Linaloeöl, S. 705.

Zusammensetzung. Das unter „Eigenschaften" erwähnte Öl, dessen Zusammensetzung von K. Keimazu[1]) erforscht worden ist, scheint ein normales, also nicht fraktioniertes Hoöl gewesen zu sein. Da seine Bezeichnung als „übelriechendes Öl" nicht recht zutraf, so nannte es Schimoyama nach seinem Produktionsort Aupin „*Oleum apopinense*" oder Apopinöl.

Keimazu hat folgende Bestandteile nachgewiesen: 1. Formaldehyd (Rimini-Vitalische Reaktion). 2. d-α-Pinen (Nitrolpiperidin, Smp. 118 bis 119°). 3. Cineol (Bromwasserstoffverbindung, Smp. 53 bis 54°; Cineoljodol, Smp. 120°). 4. Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124 bis 125°). 5. Apopinol. Keimazu hat aus dem Öl einen Anteil herausfraktioniert, der bei der Oxydation Citral (Elementaranalyse; Naphthocinchoninsäure, Smp. 200 bis 202°) gab. Da das Acetat des Alkohols einen von dem des Linalylacetats abweichenden Geruch besaß, glaubte er einen neuen Alkohol vor sich zu haben, den er Apopinol nannte. Er hatte tatsächlich aber nur ein unreines Linalool in Händen. 6. d-Campher (Smp. 176°; Oxim, Smp. 117 bis 118°). 7. Eugenol (Benzoat, Smp. 69°). 8. Safrol (Sdp. 230 bis 232°; Smp. +8 bis +10°; Oxydation zu Homopiperonylsäure, Smp. 127 bis 128°; Isosafrol, Oxydation zu Piperonal, Smp. 37°).

400. Öl von Persea gratissima.

Persea gratissima Gärtn., ein im tropischen Amerika einheimischer Baum, wird jetzt überall in den Tropen wegen seiner eßbaren, „*Avocato*" oder „*Agnacate*" genannten Früchte angebaut. Er gedeiht selbst noch in Norditalien und Südfrankreich. Rinde und Blätter enthalten ein estragonartig riechendes ätherisches Öl.

ÖL DER RINDE.

Unter der Bezeichnung „Anisrinde" erhielten Schimmel & Co. im Jahre 1891 eine Rinde aus Madagaskar[2]), deren Äußeres der Massoirinde glich, deren Geruch jedoch davon sehr verschieden war. Erst später[3]) wurde festgestellt, daß die Rinde von *Persea gratissima* abstammt.

---

[1]) Journ. of the pharm. Soc. of Japan Nr. 253, März 1903; Nr. 258, August 1903. Ein von T. Kumagai angefertigter Auszug der Abhandlung befindet sich im Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 9 und April **1904**, 9.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1892**, 40.

[3]) Ebenda April **1910**, 17.

Das daraus in einer Ausbeute von 3,5 % erhaltene Öl ist in der ersten Auflage dieses Buches noch als Anisrindenöl beschrieben worden. Es hat einen anisartigen Geruch, jedoch nicht süßen Geschmack. d_{15° 0,969; α_D — 0° 46′. Nachgewiesen wurde neben geringen Mengen Anethol als Hauptbestandteil Methylchavicol, und zwar wurde das natürliche Vorkommen dieses von Eykman auf chemischem Wege dargestellten Körpers zum ersten Male bei diesem Öl beobachtet.

ÖL DER BLÄTTER.

Das Perseablätteröl ist bisher zweimal dargestellt worden und zwar aus Blättern aus dem botanischen Garten in Genua[1]) und aus Cannes[2]). Bei dem schwach gelblichgrün gefärbten, im Geruch und Geschmack dem Estragonöl ungemein ähnlichen Öl wurden folgende Konstanten beobachtet: 1. d_{15° 0,9607, α_D + 1° 50′, $n_{D18,2^\circ}$ 1,5164. 2. d_{15° 0,956, 2° 22′, 1,51389, E. Z. 3,8, E. Z. nach Actlg. 18,9; löslich in 6 Vol. 80 %igen Alkohols mit leichter Trübung unter Paraffinabscheidung, klar löslich in ca. 1/2 Vol. 90 %igen Alkohols u. m.

Der charakteristische Hauptbestandteil des Öls ist Methylchavicol, dessen Gegenwart durch Überführen in Anethol und Oxydation zu Homoanissäure (Smp. 84 bis 85°) dargetan wurde[3]). Im Vorlauf ist d-α-Pinen (Nitrolbenzylamin, Smp. 123°)[4]) enthalten, und aus dem Destillationsrückstand konnte durch Behandeln mit 80 %igem Alkohol ein in seidenglänzenden Nadeln kristallisierendes, bei 53 bis 54° schmelzendes Paraffin isoliert werden[4]).

401. Öl von Persea pubescens.

Persea pubescens (Pursh.) Sarg (*P. carolinensis* Nees), eine im mittleren Teil Nordamerikas einheimische Lauracee, wird gewöhnlich „Swamp red Bay" oder einfach „Swamp Bay" genannt. Die Blätter liefern, wie F. Rabak[5]) mitteilt, 0,2 % Öl von den Eigenschaften: d_{25° 0,9272, α_D + 22,4°, n_{D25° 1,4695, S. Z. 2,8,

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 71.

[2]) Ebenda Oktober 1906, 55.

[3]) Ebenda Oktober 1894, 71; Oktober 1906, 55.

[4]) Ebenda Oktober 1906, 55.

[5]) U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Plant Industry, Bull. Nr. 235 (1912), S. 29.

E. Z. 14,5, E. Z. nach Actlg. 64; lösl. in 1/3 Vol. 80 %igen Alkohols, auf Zusatz von 5 Vol. oder mehr trübt sich die Lösung. Von freien Säuren fand Rabak nur Buttersäure; in verestertem Zustande enthielt das Öl außer Buttersäure Valeriansäure und ein wenig Önanthsäure. Ferner wurden als Bestandteile nachgewiesen: 21 % d-Campher (Smp. des Semicarbazons 237 bis 239°; Smp. des Oxims 117 bis 118°), 19,8 % Cineol (Smp. des Hydrobromids 55 bis 57°) und vielleicht eine geringe Menge Borneol und Formaldehyd.

402. Cayenne-Linaloeöl.

Essence de Bois de Rose femelle. — Essence d'Azélia. — Oil of Bois de Rose femelle de Cayenne.

Herkunft. Das Linaloeholz von Französisch-Guayana, oder Cayenne-Linaloeholz heißt bei den Eingeborenen *„Likari kanali"*, bei den französischen Kolonisten „Bois de rose mâle". Es wird ferner als „Bois de rose", „Sarsaffras", „Bois de rose femelle", „Bois jaune", „Bois de citron de Cayenne", „Cèdre jaune" oder „Copahu" bezeichnet. Zweifellos werden diese Namen aber zum Teil für aromatische Hölzer verschiedener botanischer Herkunft gebraucht.

Das stark riechende Holz, das bei der Destillation das Cayenne-Linaloeöl gibt, ist hart und schwer, sehr leicht spaltbar, auf frischen Flächen gelb, auf älteren von rötlicher Farbe. Es wird von Cayenne in berindeten Scheiten, deren Größe auf mächtige Bäume schließen läßt, exportiert.

Die Stammpflanze des Cayenne-Linaloeholzes ist noch nicht ganz sicher ermittelt, doch kann nach J. Moeller[1]) *Ocotea caudata* Mez. (*Licaria guianensis* Aubl.), ein zur Familie der *Lauraceae* gehöriger Baum, mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit dafür angesehen werden.

E. M. Holmes[2]), der in einer Abhandlung die teilweise recht widersprechenden Angaben früherer Autoren zusammenstellt, ist der Ansicht, daß „Bois de Rose femelle" nicht, wie Moeller angibt, von *Ocotea caudata*, sondern von *Protium (Icica) altissimum*

[1]) Pharm. Post **29** (1896), Heft 46 bis 48. — Jahrbuch des Kgl. bot. Gartens zu Berlin **1889**, 378.

[2]) Perfum. Record **1** (1910), 32.

March (Familie der *Burseraceae*) stammt. Das Holz von *Ocotea caudata* (*Licaria guianensis* nach Aublet, Plantes de Guiane Française, S. 313) wird in Cayenne „Bois de Rose mâle" genannt. Die Eingeborenen bezeichnen die jungen Bäume als *„Licari kanali"*, halten aber die alten Exemplare für andere Pflanzen und nennen sie *„Sarsaffras"*. Aus den Ausführungen von Holmes geht aber nicht hervor, welches der beiden Hölzer jetzt das Öl des Handels liefert.

Wahrscheinlich werden zur Destillation mehrere Holzarten verwendet. Nach A. Chevalier[1]) ist die Stammpflanze des sogenannten „Bois de rose femelle" die Lauracee *Acrodiclidium chrysophyllum* Meissn., vielleicht auch *Ocotea caudata* oder eine andere *Ocotea-(Aniba-)*Art[2]).

In Französisch-Guayana und in Brasilien sind mindestens ein Dutzend *Acrodiclidium*-Arten einheimisch. „Bois de rose mâle", ein vielfach in der Kunsttischlerei verwendetes Holz, stammt zweifellos von *Ocotea Endlicheriopsis* Mez. Andere *Ocotea*-Arten liefern die unter den Namen *„Canella cedro"*, *„Bois de cèdre"* und *„Bois grignon"* bekannten Bauhölzer.

Eine botanisch-anatomische Untersuchung des Holzes ist von Berteau[3]) ausgeführt worden.

Gewinnung. Die weiten Wälder, die zwischen den Flüssen Maroni und Oyapock in Französisch-Guayana liegen, liefern die Hauptmenge des Holzes, das von Negern geschlagen und auf dem Rücken nach dem nächsten Fluß transportiert wird, um von dort nach der Küste verschifft zu werden. Ursprünglich ging sämtliches Holz nach Europa, später wurden einige Fabriken im Lande selbst errichtet, in denen nur Cayenne-Linaloeöl dargestellt wurde. Trotzdem gelangen immer noch von Zeit zu Zeit größere Holztransporte nach Europa. Häufig wird beim Schlagen der Bäume nicht der günstigste Zeitpunkt wahrgenommen, bei dem das Holz am ölreichsten ist, oder es wird unnötig lange der abwechselnden Einwirkung der Sonne und des Regens ausgesetzt, wodurch der Ölgehalt bedeutend zurückgeht[4]). Infolgedessen schwankt die Ausbeute sehr stark; sie liegt zwischen

---

[1]) Rev. Bot. appl. 6 (1926), 562. Nach Pharmaceutical Journ. 119 (1927), 527.
[2]) Perfum. Record 1 (1910), 32.
[3]) E. Bassières, Le bois de rose de la Guayane et son huile essentielle. Paris 1913. — L. Poline, Les Parfums de France 1924, 143, 183, 221.
[4]) P. Jeancard, Parfum. moderne 5 (1911), 53.

0,6 und 1,6 %[1]) und beträgt gewöhnlich etwa 1 %[2]). Je gelber oder dunkler das Holz ist, umso mehr Öl enthält es.

Wie bereits oben erwähnt, ist man im letzten Jahrzehnt immer mehr dazu übergegangen, das Holz in der Kolonie selbst auf Öl zu verarbeiten[3]). Die Errichtung und Unterhaltung von Destillationsanlagen in den schwer zugänglichen Wäldern und ungesunden Gegenden der Strafkolonie war mit großen Schwierigkeiten verbunden, die man aber in Kauf nahm, da die Vorteile der Ölgewinnung an Ort und Stelle doch sehr groß waren. So wurde erstens ein beträchtlicher Ölverlust, der während des Lagerns und Transportes der Stämme nicht ausblieb, vermieden und die Ausbeute wesentlich erhöht. Ferner fielen die hohen Kosten für den Holztransport aus dem Innern nach Cayenne fort.

Vor der Destillation zerschneidet man die gefällten Stämme mit einer besonderen Maschine in der Art in kleine Späne, daß die Öl enthaltenden Gänge zerrissen und freigelegt werden. Die Blasen haben gewöhnlich einen Inhalt von 900 bis 1000 l. Die Destillation erfolgt über freiem Feuer oder mit Wasserdampf und dauert drei oder zwei Stunden. Durchschnittlich können solche im Innern der Wälder errichteten Anlagen etwa 100 Tonnen Holz im Monat destillieren. Das gewonnene Rohöl wird in kleinen Fässern auf den Pirogen (kleinen Booten) der Eingeborenen flußabwärts nach Cayenne geschafft und hier durch Dekantieren und Filtrieren gereinigt.

Nach einer Notiz des „Algemeen Handelsblad"[4]) wurde auch in Surinam eine Destillationsanlage für Linaloeöl errichtet und in Betrieb genommen. Man erwartet in nächster Zeit in Paramaribo eine erste Anfuhr von 15000 kg Öl.

Im März 1927 wurde in Brasilien in Lago Jose-Uassu im Distrikte von Parintins im Staate Amazonas die erste Anlage zur Gewinnung von Linaloeöl aus dem Holze von *Aniba parviflora* Mez = *Aydendron parviflorum* Meissn. = *Ocotea parviflora,* einer am unteren Amazonenstrom häufig vorkommenden Lauracee, eröffnet. Zu dieser Zeit waren dort zwei in Frankreich hergestellte Blasen mit einem Fassungsvermögen von je 500 l im

[1]) E. Theulier, Rev. gén. de Chim. **3** (1900), 262.
[2]) Roure-Bertrand Fils, Perfum. Record **1** (1910), 33.
[3]) Siehe Note 3 auf S. 700.
[4]) Chem. Industrie **50** (1927), 726, 775.

Betrieb; zwei weitere Apparate wurden erwartet. Man gewann 1927 etwa 1200 kg Öl im Monat und gedachte die Produktion auf 2500 kg zu erhöhen. Das dort destillierte Öl soll 85 % Linalool enthalten[1]).

Eigenschaften[2]). Angenehm nach Linalool riechende Flüssigkeit. $d_{15°}$ 0,870 bis 0,880; α_D — 9 bis — 19°; $n_{D20°}$ 1,461 bis 1,465; S. Z. bis 1,5; E. Z. bis 6,3. Gehalt an Alkohol $C_{10}H_{18}O$, bestimmt nach 7stündigem Acetylieren in Xylollösung (1 = 5), 90 bis 97 %; löslich in 1,5 bis 2 Vol. u. m. 70 %igen und in etwa 4 Vol. u. m. 60 %igen Alkohols.

Aus dem Holze einer in Cayenne wachsenden Lauracee, die *Ocotea caudata* und andern Cayenne-Linaloeöl liefernden Bäumen ähnelte, hat A. Chiris[3]) durch Wasserdampfdestillation ein hellgelbes, nach Cineol riechendes ätherisches Öl mit folgenden Konstanten gewonnen: $d_{15°}$ 0,9234, $\alpha_{D15°}$ — 13°, $n_{D20°}$ 1,4653, S. Z. 1,12, E. Z. 1,4, E. Z. nach Formylierung bei gewöhnlicher Temperatur 91, freie Alkohole ($C_{10}H_{18}O$) 25,81 %, Gesamtalkohole 26,20 %, löslich in 12 Vol. 60 %igen Alkohols. Das Öl enthielt 10 % Terpene, wahrscheinlich vor allem l-Phellandren, 64,5 % Eucalyptol (mit Resorcin bestimmt), 2 % l-Linalool (Oxydation zu Citral, α-Citryl-β-naphthocinchoninsäure, Smp. 199 bis 200°), 5 % Terpinenol-1 (Terpinendichlorhydrat, Smp. 50 bis 52°), 18 % l-α-Terpineol (Nitrosochlorid, Smp. 107 bis 108°). Das Öl verhielt sich also ganz anders als Linaloeöl.

Zusammensetzung. Cayenne-Linaloeöl enthält mehr als 80 % l-Linalool. Dieser Alkohol ist zuerst von H. Morin[4]) aufgefunden und als Licareol bezeichnet worden. P. Barbier[5]), der anfänglich Linalool und Licareol für verschiedene Alkohole hielt, überzeugte sich später von der Identität beider[6]). Nach Theulier[7]) soll sich das Cayenne-Linaloeöl von dem mexikanischen durch das Fehlen von Methylheptenon, Terpineol und Geraniol unterscheiden. Es ist jedoch Schimmel & Co.[8]) gelungen, in dem vorher verseiften Öl etwa 5 % Terpineol und

[1]) Department of Commerce, Washington. World trade notes on chemicals and allied products 1 (1927), Nr. 41, S. 6.

[2]) Vgl. A. Chiris, Les Parfums de France **1924**, 50.

[3]) Ebenda 64.

[4]) Compt. rend. **92** (1881), 998 u. **94** (1882), 733. — Ann. de Chim. et Phys. V. **25** (1882), 427.

[5]) Compt. rend. **114** (1892), 674 u. **116** (1893), 883.

[6]) Ebenda **121** (1895), 168.

[7]) Rev. gén. de Chim. **3** (1900), 262.

[8]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 64.

etwa 1 % Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 80 bis 81,5°) nachzuweisen. Nach Roure-Bertrand Fils[1]) ist aber auch Methylheptenon und außerdem Nerol (etwa 1,2 %) vorhanden.

Als wenig wichtige Nebenbestandteile sind anzusehen die im Vorlauf vorkommenden Körper Cineol (Jodolverbindung, Smp. 110 bis 111°)[2]) und Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124 bis 125°; Dihydrochlorid, Smp. 47 bis 48°)[2]). Im Destillationswasser ist enthalten: Furfurol (Sdp. 159 bis 161°; Phenylhydrazon, Smp. 96 bis 98°; Semicarbazon, Smp. 196°)[2]) und ein bei 90 bis 95° siedender, heftig zum Husten reizender Aldehyd, wahrscheinlich Isovaleraldehyd[2]).

Im Vorlauf scheint auch noch ein aliphatisches Terpen vorhanden zu sein. Seine Isolierung durch Fraktionieren war nicht möglich; durch Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure wurde in einer Ausbeute von etwa 10 % ein Ester gewonnen, dessen Alkohol nach dem Verseifen bei 210 bis 215° sott und $d_{15°}$ 0,915 hatte. Der Alkohol verharzte sehr leicht und erinnerte in seinem Geruch an Linalool und Terpineol. Da in der zur Hydratation benutzten Fraktion vom Sdp. 168 bis 170° weder Sabinen noch Camphen, Fenchen oder Pinen nachzuweisen waren, so ist die Annahme, daß der Alkohol aus einem aliphatischen Terpen entstanden ist, wohl nicht ganz unbegründet[2]).

Barbier[3]) hatte bei der Behandlung der Linaloolfraktion mit Essigsäureanhydrid Anteile erhalten, die nach Dimethylheptenylacetat rochen, und glaubte deshalb, daß Dimethylheptenol ein Bestandteil des Öls sei. Schimmel & Co.[4]) waren aber der Ansicht, daß der Alkohol Barbiers Methylheptenol gewesen und vielleicht als Zersetzungsprodukt des Linalools anzusehen sei. Später konnten sie[5]) direkt nachweisen, daß Methylheptenol in kleinen Mengen im Vorlauf enthalten ist. Die untersuchte Fraktion hatte $d_{15°}$ 0,8655 und α_D —11° 40′. Der durch seine Phthalestersäure isolierte Alkohol wurde durch Oxydation zu Methylheptenon, dessen Semicarbazon bei 137 bis 138° schmolz, näher charakterisiert.

---

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1909**, 45.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 84.

[3]) Compt. rend. **126** (1898), 1423.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1898**, 68.

[5]) Ebenda Oktober **1911**, 60.

Verfälschung. Schimmel & Co. berichten über 2 von ihnen festgestellte Verfälschungen. Im ersten Fall waren die Konstanten des durch seinen citronellölartigen Geruch verdächtigen Musters normal. Der Nachweis eines Zusatzes von Citronellöl wurde durch die Isolierung von Citronellal geführt. Das zweite Öl fiel durch zu hohes spez. Gewicht, zu hohen Brechungsindex und zu niedrige Drehung auf. In ihm konnten Zusätze von Parakresolmethyläther (!) und Benzylalkohol nachgewiesen werden.

Als Ersatz für Linaloeöl ist mehrfach Schiuöl (s. S. 694) empfohlen worden. Da eine Verfälschung mit diesem Öle naheliegt, so dürfte es sich empfehlen, darauf zu achten. Schiuöl enthält Campher, und ein Nachweis dieses Ketons in einem Linaloeöl kann als Beweis für die Verfälschung mit Schiuöl angesehen werden. Hierzu kann man nach zwei verschiedenen Verfahren[1]) arbeiten.

Camphernachweis mit Semicarbazidchlorhydrat.

25 g mit Wasserdampf destilliertes Öl werden mit einer Mischung von 1 g Semicarbazidchlorhydrat, 1 g Natriumacetat und 25 ccm 90 %igen Alkohols versetzt. Nach 24stündigem Stehen wird 1 g Natriumbicarbonat zugefügt und das Ganze mit Wasserdampf destilliert. Der Destillationsrückstand wird in einer Schale auf dem Wasserbad etwas eingedunstet und dann abgekühlt. Dabei scheidet sich das Semicarbazon des Camphers ab, dem etwas Hydrazodicarbonamid (Zersetzungsprodukt des Semicarbazidchlorhydrats) beigemengt sein kann. Man filtriert das Semicarbazon ab und löst es in wenig Spiritus; das Hydrazodicarbonamid bleibt dabei ungelöst. Nach Verdunsten des Alkohols erhält man das Camphersemicarbazon, das beim Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure einen deutlichen Camphergeruch zeigen muß. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons ist meist nicht scharf, da die Verbindung noch mit andern Beimengungen verunreinigt ist, die sich erst bei öfterem Umkristallisieren entfernen lassen, wozu die geringe Substanzmenge häufig nicht ausreicht.

Mit Hilfe von Semicarbazid läßt sich noch ein Zusatz von 1 % Campher zu Linaloeöl nachweisen, besonders wenn man die Mischung noch länger als 24 Stunden stehen läßt. Eine quantitative Bestimmung ist aber damit nicht möglich, da z. B. bei einmaliger Behandlung einer Mischung von 80 % Linalool und 20 % Campher nur 11 % Campher nach 2 Tagen ermittelt wurden. Außerdem hat die Methode den großen Nachteil, daß sie viel Zeit erfordert.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 69.

Sehr viel bessere Resultate werden bei der Campherbestimmung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten, die den Camphergehalt schnell und mit großer Genauigkeit zu ermitteln gestattet.

Man gibt in einen Destillationskolben von 2 Liter Inhalt 50 g Kaliumpermanganat und 300 ccm Wasser und läßt unter guter Eiskühlung innerhalb ½ Stunde aus einem Tropftrichter 10 g Linaloeöl allmählich zutropfen. Das Öl wird unter starker Erwärmung zu einem löslichen Produkt oxydiert. Wenn die Reaktion vollkommen beendet ist und keine Erwärmung mehr eintritt (nach ca. 2 Stunden), fügt man noch ca. 200 ccm Wasser zu und treibt den unveränderten Campher mit Wasserdampf über.

Auf diese Art war noch ein Zusatz von 1 % Campher sowie von 10 % Schiuöl in Linaloeöl nachweisbar. Die schnell (in rund 4 Stunden) ausführbare Methode eignet sich auch zur quantitativen Bestimmung von Campher in mit Schiuölen verfälschten Linaloeölen, wobei man das Wasserdampfdestillat nach Zusatz von Kochsalz mit Äther mehrfach ausschütteln muß. Die Ätherauszüge werden vereinigt und nach Abdunsten des Äthers der Rückstand gewogen.

Bei Anwendung von 20 g eines Gemisches von

80 % Linalool und	20 % Campher	wurden wiedergewonnen	20 %,
95 % „ „	5 % „	„ „	3—4 %,
99 % „ „	1 % „	„ „	0,75 %.

Nach diesem Verfahren wurde in einem Schiuöl (d_{15° 0,8790; α_D — 11° 10′; S. Z. 0; E. Z. 3,7; löslich in 3,5 Vol. u. m. 60 %igen Alkohols) ein Camphergehalt von 11,6 % gefunden. Linaloeöle erwiesen sich nach dem einen wie nach dem andern Verfahren als völlig campherfrei.

Zur Feststellung von Campher wird auch die Methode von T. Yahagi brauchbar sein, die bei Campheröl auf Seite 684 beschrieben ist.

Handel und Statistik. Die erste Nachricht über die Gewinnung des Cayenne-Linaloeöls stammt aus dem Jahre 1875, als es dem Franzosen Samain gelang, aus dem Holz eine kleine Menge Öl zu destillieren. Seit dem Jahre 1889 erscheint das Öl in den französischen Statistiken unter der Bezeichnung „huile d'aloes" oder „huile de linaloes". Genaue Angaben über die Ausfuhr des Holzes liegen erst seit dem Jahre 1896 vor, vorher wurde es mit andern Hölzern als „bois d'ébénisterie" bezeichnet.

Über die Ausfuhren von Holz und Öl aus Franz.-Guayana stehen nur folgende Zahlen zur Verfügung[1]).

Jahr	Öl kg	Holz kg	Jahr	Öl kg
1889	347	—	1911	42642
1891	745	145305	1912	35936
1893	3486	55817	1913	44676
1895	574	6280	1914	39569
1897	2372	51400	1915	24668
1899	694	74250	1916	33119
1901	2971	20600	1917	31044
1903	4343	227624	1918	19276
1905	3459	109696	1919	13913
1907	4182	38734	1920	60000
1909	12497	265000	1923	74000
1910	22147	1262000	1927	wurde die Jahresproduktion auf 80000 bis 100000 kg geschätzt[2]).

Aus Brasilien wurden im Jahre 1926 ausgeführt 27999 lbs. brasilianisches Linaloeöl im Werte von 40944 $ gegenüber 86 lbs. im Werte von 200 $ im vorhergehenden Jahre[3]). 1927 betrug die Ausfuhr aus dem Gebiet des Amazonenstroms 34646 kg, von denen 38 % nach Frankreich, 37 % nach den Vereinigten Staaten, 19 % nach Deutschland und 6 % nach England gingen[4]).

403. Öl von Ocotea usambarensis.

ÖL DER RINDE.

Aus der Rinde von *Ocotea usambarensis* Engl., einem Baume, der auch als „Ibean Camphor Tree“ bezeichnet worden ist, ist im Kaiserlichen Biologisch-Landwirtschaftlichen Institut in Amani (Deutsch-Ostafrika) ein Öl destilliert worden, das R. Schmidt und K. Weilinger[5]) untersucht haben.

Die Rinde des in den Urwäldern in ziemlicher Menge vorkommenden, zu den *Lauraceae* gehörigen Baumes lieferte 0,15 % ätherisches Öl von folgenden Eigenschaften: Sdp. 50 bis 160° (10 mm), $d_{20°}$ 0,913, α [illegible] 11° 12′, n_D 1,476, S. Z. 1,2, E. Z. 12,5;

1) Anm. 3 auf S. 700. — Chemist and Druggist **93** (1920), 944.
2) Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 66.
3) Americ. Perfumer **22** (1927), 419.
4) Chem. Industrie **52** (1929), 592, nach Perfum. Record.
5) Berl. Berichte **39** (1906), 652.

Gehalt an freien Alkoholen ($C_{10}H_{18}O$) 4,5 %; frei von Stickstoff und Schwefel. Durch Ausschütteln des Öls mit Kalilauge wurden 0,3 % eines nicht näher charakterisierten Phenols und mittels Bisulfitlauge 1 % Myristinaldehyd gewonnen, der durch sein Semicarbazon (Smp. 100 bis 101°) und durch die Oxydation zu Myristinsäure identifiziert wurde. Durch Ausschütteln des Öls mit Hydrazinbenzolsulfosäure wurde eine sehr geringe Menge eines Ketons erhalten, dessen Semicarbazon bei 197° schmolz. Ferner enthielt das Öl 40 % Cineol (Jodolverbindung), 40 % l-Terpineol (Sdp. 100 bis 110° bei 12 mm; $d_{20°}$ 0,922; α_D — 37° 6′; n_D 1,484), das durch Überführung in Dipentendichlorhydrat (Smp. 46°) nachgewiesen wurde, und 10 % Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Sdp. 136 bis 142° bei 12 mm; $d_{20°}$ 0,915; α_D + 7° 46′; n_D 1,505), dessen Dichlorhydrat (Smp. 116 bis 117°) mit Cadinendichlorhydrat nicht identisch ist.

Der Geruch des Öls erinnert an den von Rosmarinöl[1]).

ÖL DES HOLZES.

Im Imperial Institute[2]) in London ist eine Reihe von Mustern des Holzes untersucht worden, und zwar Splintholz, das einen schwachen Geruch nach Eucalyptusöl besaß, Äste und Zweige, die, frisch gebrochen, ebenfalls jenen Geruch, aber stärker aufwiesen, sodann Zweige, die aus den Stümpfen gekappter Bäume nach einigen Jahren hervorgesproßt waren. Nach der Dampfdestillation gab jedes der drei Muster flüchtiges Öl mit den folgenden Eigenschaften:

	Öl aus		
	Splintholz	Ästen und Zweigen	Zweigen aus Stümpfen
Ausbeute	0,4 %	0,52 %	0,14 %
$d_{15°}$	0,9641	0,9681	0,9327
α_D	— 7° 30′	— 7° 30′	— 0° 28′
V. Z.	30,1	30,1	13,3
Lösl. in 80 %igem Alkohol	In 1,1 Vol.	In 1,1 Vol.	Auch in 10 Vol. unlöslich

Die zwei zuerst aufgeführten Ölmuster waren hellgelb und erinnerten im Geruch an Eucalyptusöl. Sie enthielten verhältnismäßig nur wenig Cineol, und Campher konnte darin nicht nach-

[1]) Halberkann, Arch. der Pharm. 254 (1916), 247.

[2]) Bull. Imp. Inst. 9 (1911), 340.

gewiesen werden. Das Öl aus den Schößlingen war dünnflüssiger als die beiden andern, denen es in Geruch und Farbe ähnlich war; aus dem stärkeren Geruch wurde auf einen höheren Gehalt an Cineol geschlossen, zu dessen Bestimmung das Ölmuster aber zu klein war.

404. Öl von Ocotea sassafras.

Aus den frischen Blättern von *Ocotea (Mespilodaphne) sassafras* Meissn., einer in den Staaten Espiritu Santo und Rio de Janeiro vorkommenden und unter den Volksnamen *„Sassafras“*, *„Canella sassafraz“* und *„Canella funcho“* (Fenchelzimtbaum) bekannten Lauracee, gewann Th. Peckolt[1]) vor vielen Jahren durch Destillation 0,0055 % eines hellbräunlichen, angenehm, etwas lorbeerähnlich riechenden ätherischen Öls ($d_{25°}$ 1,035).

Die frischen Blüten lieferten bei der Destillation 0,009 % eines grünlichschillernden, dünnflüssigen, angenehm, etwas jasminartig riechenden ätherischen Öls ($d_{15°}$ 0,836).

Aus der frischen gestoßenen Rinde wurden 0,2 % eines gelben, dickflüssigen, angenehm, etwas myrten- und campherähnlich riechenden und schwach bitter schmeckenden ätherischen Öls ($d_{15°}$ 0,973) erhalten.

Die lufttrockenen Sägespäne ergaben 0,9 % eines hellbräunlichen, angenehm, etwas fenchel- und sassafrasartig riechenden, scharf gewürzhaft schmeckenden ätherischen Öls ($d_{25°}$ 1,055). Dieses Öl hat großen Ruf als Einreibung bei neuralgischen Schmerzen und bei Rheumatismus, ferner als wirksames Antidot bei Schlangenbiß. Viertelstündlich werden 3 bis 6 Tropfen mit einem Eßlöffel voll Zuckerbranntwein genommen, und mit dem Öl getränkte Baumwolle wird auf die Bißwunde gelegt. — Die Tabakfabrikanten Brasiliens benutzen das Öl, um den Zigarettentabak zu aromatisieren und wohlschmeckend zu machen.

405. Öl von Ocotea opifera.

Ocotea (Mespilodaphne) opifera Meissn., eine in den Staaten Alagôas, Pará und Amazonas vorkommende Pflanze, wird dort *„Canella de cheiro“* und *„Louro de cheiro“*, wohlriechender Zimt- und Lorbeerbaum, genannt. In Manaos bereitet man, wie

[1]) Pharm. Review 15 (1897), 45.

Th. Peckolt[1]) vor Jahren berichtete, aus den Früchten durch Destillation ein ätherisches Öl, das für einen hohen Preis verkauft wird. Das dünnflüssige, gelbe Öl riecht angenehm nach Sassafras, Lorbeer und Rosmarin und hat die Dichte d_{18° 0,864. Durch Digestion der gestoßenen Beeren mit dem Öl gewinnt man ein Präparat, das als Volksmittel vielfach zu Einreibungen bei Rheumatismus benutzt wird.

406. Ocoteaöl oder Lorbeeröl von Guayana.

Ein als „Laurel Oil" bezeichnetes Öl aus Demerara (Britisch-Guayana) wurde von Stenhouse[2]) untersucht. Nach Christison soll es von einem Baum der Gattung *Ocotea* gewonnen werden, indem man nahe an der Wurzel Einschnitte macht und dadurch die unter der Rinde liegenden Ölbehälter öffnet. Das ausfließende Öl stellt eine gelbliche, angenehm nach Terpentinöl riechende, von 149,5 bis 162,5° siedende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,864 bei 13,3° dar. Beim Stehenlassen des Öls mit Alkohol und verdünnter Salpetersäure erhielt Stenhouse Kristalle, die nach dem Umkristallisieren weiße, rhombische Prismen vom Smp. 150° bildeten.

Das Öl scheint aus Pinen zu bestehen, und die durch verdünnte Salpetersäure erhaltenen Kristalle dürften Terpinhydrat gewesen sein. Allerdings steht mit dieser Annahme der Schmelzpunkt von 150°[3]) nicht in Übereinstimmung, da Terpinhydrat schon bei 116 bis 117° schmilzt.

407. Venezuela-Campherholzöl.

Als venezuelanisches Campherholz erhielten Fritzsche Brothers in New York von Professor H. H. Rusby[4]), vom New York College of Pharmacy, ein Holz, dessen botanischer

---

[1]) Pharm. Review **15** (1897), 45.

[2]) Philos. Magaz. and Journ. of Science **20** (1842), 273 u. **25** (1844), 200. — Liebigs Annalen **44** (1842), 309 u. **50** (1844), 155. Vgl. auch Hancock, Bull. des sciences, math. phys. et chim. févr. **1825**, 125; Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. **11**, I. (1825), 171.

[3]) Bei Gmelin, Organ. Chem. IV. Aufl. Bd. 7, S. 282 wird der Smp. des von Stenhouse erhaltenen Körpers zu 125° angegeben.

[4]) Vgl. Rusby, Botany of Venezuela, Pharmaceutical Journ. **57** (1896), 292.

Ursprung nicht festgestellt ist, das aber wahrscheinlich von einer Spezies der Gattung *Nectandra* oder *Ocotea* herkommt. Das starke Klötze bildende Holz, das bei einer botanischen Forschungsreise am unteren Orinoco gesammelt worden war, ist ziemlich weich und leicht spaltbar, hat ein seidenglänzendes Aussehen, ist oft von dunkleren Längs- und Querstreifen durchzogen und besitzt einen schwachen, etwas borneolartigen Geruch.

Durch Destillation des zerkleinerten Holzes wurde 1,15 % hellgelbes Öl von dem ungewöhnlich hohen spez. Gewicht 1,155 und dem Drehungswinkel $\alpha_D + 2° 40'$ erhalten[1]). Das Öl hat einen schwachen, an das Öl von *Asarum canadense* erinnernden Geruch und erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur zu einer kristallinischen Masse, die abgesaugt und umkristallisiert, schöne, farblose Prismen vom Smp. 28,5° bildet. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit blutroter Farbe. Durch Kochen mit alkoholischem Kali verwandelt er sich in eine aus Alkohol in schönen Tafeln kristallisierende, bei 55 bis 56° schmelzende Verbindung. Dieses Verhalten läßt erkennen, daß der kristallinische Bestandteil, der etwa 90 % des Öls ausmacht, aus Apiol besteht. Durch genaueren Vergleich seiner Eigenschaften erwies er sich in jeder Beziehung als identisch mit dem gewöhnlichen Petersilienapiol.

408. Kalifornisches Lorbeeröl.

Herkunft. Alle Teile des kalifornischen Lorbeerbaumes, *Umbellularia californica* Nutt. (*Oreodaphne californica* Nees; *Tetranthera californica* Hook. et Arn.; Mountain Laurel, California Bay tree)[2]) enthalten ätherisches Öl, vornehmlich aber die Blätter, die bei der Destillation eine Ausbeute von 2,4[3]) bis 5,17 %[4]) geben.

Eigenschaften. Öl von hellgelber Farbe und stechend aromatischem, an Muskat und Cardamomen erinnerndem Geruch. Zu stark eingeatmet greift es die Schleimhäute heftig an und reizt zu Tränen. Der Geschmack ist warm und campherartig. $d_{15°}$ 0,916 bis 0,948; α_D bis $-24°$; $n_{D20°}$ 1,47210, S. Z. 0,4 und 4,7;

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, 52.

[2]) Vgl. W. Busse, Über die Blätter des kalifornischen Lorbeers. Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **6** (1896), 56.

[3]) J. M. Stillman, Berl. Berichte **13** (1880), 630.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 79.

E. Z. 5,5 und 5,6; E. Z. nach Actlg. 29,9 und 50,8 (S. Z., E. Z. und E. Z. nach Actlg. je 2 Bestimmungen), löslich in 1,5 bis 2,2 Vol. 70%igen Alkohols oder in 1 Vol. und mehr 80%igen Alkohols; die verdünnten Lösungen sind manchmal opal.

Zusammensetzung. Ältere Untersuchungen sind von J. P. Heaney[1]) und von Stillman[2]) ausgeführt worden, doch verdanken wir unsre jetzige Kenntnis der Zusammensetzung des Öls den Forschungen von F. B. Power und F. H. Lees[3]). Nach ihnen enthält das Öl, außer Spuren von Ameisensäure und höheren Fettsäuren in freiem Zustande, geringe Mengen Eugenol (Benzoyleugenol, Smp. 69 bis 70°), l-α-Pinen (Nitrolpiperidin, Smp. 119 bis 120°; Nitrolbenzylamin, Smp. 124 bis 125°), Cineol[4]) (Jodolverbindung, Smp. 115°) sehr wenig Safrol (Piperonal, Smp. 35°), Methyleugenol (Bromeugenolmethylätherdibromid, Smp. 78 bis 79°; Veratrumsäure, Smp. 177°) und endlich als Hauptbestandteil Umbellulon, das im Öl in Mengen von 40 bis 60% zugegen ist.

Umbellulon, $C_{10}H_{14}O$, ist ein Keton, das im reinen Zustand (aus dem Semicarbazid-Semicarbazon regeneriert) folgende Eigenschaften hat: d_{20° 0,950[5]), α_D —36°30'[5]), n_D 1,48325[5]) Sdp. 219 bis 220° (749 mm)[3]), oder 92,5 bis 93° (10 mm[5])). Es bildet ein Semicarbazid-Semicarbazon (Smp. über 200°) und ein normales Monosemicarbazon, das je nach der Art des Erhitzens zwischen 240 und 243° schmilzt. Umbellulon gibt ein festes, bei 119° schmelzendes Dibromid; durch Oxydation entsteht Umbellulonsäure, $C_9H_{14}O_3$, Smp. 102°, eine ungesättigte Ketosäure, die bei der Destillation zum Teil in ein ungesättigtes Lacton $C_9H_{12}O_2$, Sdp. 218 bis 221°, übergeht.

Auf Grund der Resultate, die Power und Lees[3]), Lees[6]) sowie F. Tutin[7]) bei der Darstellung zahlreicher Verbindungen, bei der Einwirkung von Brom auf Umbellulon und bei der

---

[1]) Americ. Journ. Pharm. 47 (1875), 105. — Pharmaceutical Journ. III. 5 (1875), 791.

[2]) Berl. Berichte 13 (1880), 630.

[3]) Journ. chem. Soc. 85 (1904), 629.

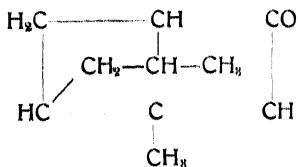
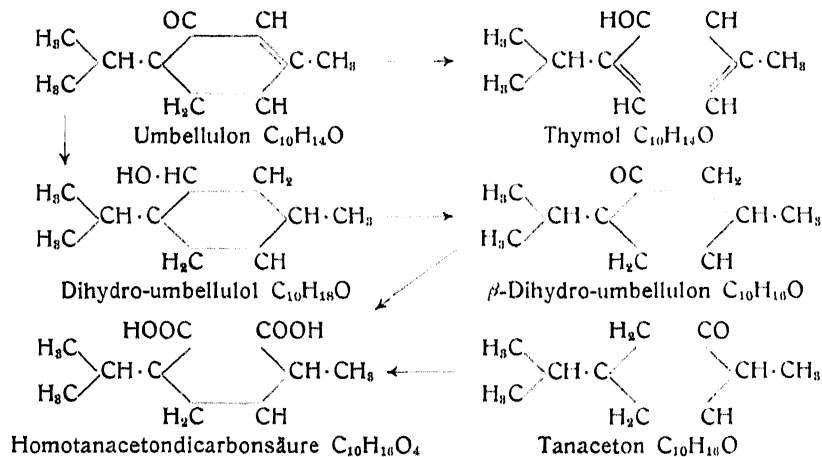
[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, Tabelle im Anhang, 27.

[5]) F. W. Semmler, Berl. Berichte 40 (1907), 5017 u. 41 (1908), 3988.

[6]) Journ. chem. Soc. 85 (1904), 644.

[7]) Ebenda 89 (1906), 1104; 91 (1907), 271, 275; 93 (1908), 252.

Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten hatten, stellte Tutin die nebenstehende Formel für das Keton auf.

H_2C — CH CO
CH_2—CH—CH_3
HC C CH
CH_3

Semmler[1]) reduzierte Umbellulon mit Natrium zu Dihydro-umbellulol $C_{10}H_{18}O$, das mit Chromsäure zu β-Dihydro-umbellulon $C_{10}H_{16}O$ oxydiert wurde. Die Benzylidenverbindung dieses Ketons gab bei der Oxydation mit Permanganat Homotanacetondicarbonsäure. Hieraus folgert Semmler, daß in dem Dihydro-umbellulon dieselbe Anordnung der Kohlenstoffatome besteht, wie im Tanaceton. Während aber beim Tanaceton die Ketongruppe in Carvonstellung steht, muß sie sich beim Dihydro-umbellulon in Menthonstellung befinden. Ein weiterer Beweis für die Atomgruppierung ist die von Semmler ausgeführte quantitative Umwandlung des Umbellulons in Thymol, die eintrat, als er das Keton im Einschmelzrohr 18 Stunden lang auf 280° erhitzte. Diese Vorgänge werden durch folgende Formelbilder veranschaulicht.

409. Öl von Oreodaphne rigida.

Die lufttrockenen Sägespäne von *Oreodaphne (Ocotea) rigida* Meissn., einer in den Staaten Minas, S. Paulo und Parana vorkommenden und dort „*Canella batalha*“ genannten Lauracee, lieferten nach Th. Peckolt[2]) bei der Destillation 0,00993 % eines dünnflüssigen, angenehm nach Lorbeer und Sassafras riechenden ätherischen Öls.

[1]) Berl. Berichte **40** (1907), 5017 u. **41** (1908), 3988.

[2]) Pharm. Review **15** (1897), 71.

410. Pichurimbohnenöl.

Das flüchtige Öl der Samenlappen von *Nectandra puchury-major* Nees und *Nectandra puchury-minor* Nees, der Pichurimbohnen des Drogenhandels, wurde zuerst im Jahre 1799 von Robes[1]) und im Jahre 1825 von Bonastre[2]) dargestellt. Es wird bei der Destillation mit Wasserdampf in Ausbeuten von 0,7[3]) bis 2,57 % [4]) erhalten. Das Öl bildet eine gelblichgrünliche bis hellbraune Flüssigkeit von sassafrasartigem Geruch. $d_{15°}$ 1,0268[4]) bis 1,0538[5]). α_D —3° 30′[5]) bis —4° 54′[6]); $n_{D20°}$ 1,5098[4]) bis 1,5207[5]); S. Z. 2,80[6]) bis 22,4[4]); E. Z. 0[6]) bis 4,6[5]); E. Z. nach Actlg. 35,4[6]) bis 48,5[4]); löslich in 2 oder auch erst in 5 Vol. 80 %igen Alkohols.

Die niedrigst siedenden Anteile scheinen Terpene zu enthalten[3]). Nachgewiesen wurden etwa 5 bis 10 % Cineol (Jodolverbindung, Smp. 111°[4])), etwa 5 % Eugenol (Benzoat, Smp. 68 bis 69°[4])), 8 % Laurinsäure[3])[4]) und Safrol[4]), das den Hauptbestandteil des Öls ausmacht. Das von der Laurinsäure befreite Öl erstarrte bei + 1,3°, als es mit einem Safrolkristall geimpft wurde. Manchmal scheint das Öl Isoeugenol (Benzoat, Smp. 105°) zu enthalten[6]).

411. Caparrapiöl.

Unter dem Namen „Caparrapiöl" ist nach F. J. Tapia[7]) in Columbien das Öl der Lauracee *Nectandra caparrapi* schon seit längerer Zeit bekannt. Der das Öl liefernde Baum wird im Volksmunde *„Canelo"* genannt, wahrscheinlich wegen des zimtartigen Geruchs seiner Rinde. Die Gewinnungsweise des Öls entspricht etwa der beim Terpentin gebräuchlichen. Am Fuße des Stammes wird ein breiter und tiefer Einschnitt gemacht, aus dem das Öl ausfließt, das als Ersatzmittel für Copaivabalsam Anwendung findet.

[1]) Berl. Jahrbuch der Pharm. **5** (1800), 60.
[2]) Ebenda **37** (1825), 160. — Repert. f. d. Pharm. I. **2** (1825), 201.
[3]) A. Müller, Journ. f. prakt. Chem. **58** (1853), 463.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 94.
[5]) Ebenda **1927**, 86.
[6]) Bull. Roure-Bertrand Fils April **1920**, 35.
[7]) Bull. Soc. chim. III. **19** (1898), 638.

Das Öl kommt mehr oder weniger gefärbt in den Handel, je nachdem bei der Gewinnung zur Entfernung des vorhandenen Wassers Wärme angewendet wurde oder nicht; es enthält eine einbasische, bei 84,5° schmelzende Säure $C_{15}H_{28}O_{8}$, die nur aus den hellen Ölen in kristallisiertem Zustande erhalten werden kann. Das säurefreie Öl besteht zum großen Teile aus einem Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, dem Caparrapiol, das durch wasserentziehende Mittel in den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$, Caparrapen, übergeht. Sowohl der Alkohol, als auch der Kohlenwasserstoff werden leicht polymerisiert, besonders unter dem Einfluße von Wärme, so daß bei der Destillation mit Wasserdampf ungefähr drei Viertel des angewandten Öls verharzt zurückbleiben.

412. Nelkenzimtöl.

Die Rinde des in Brasilien wachsenden Baumes *Dicypellium caryophyllatum* Nees (*Persea caryophyllata* Mart.) wurde früher in den Apotheken als *Cortex caryophyllatus* verwendet. Sie führte auch den Namen *Cassia caryophyllata*, Nelkenrinde, Nelkenzimt[1]), Nelkencassie und Nelkenholz.

J. B. Trommsdorff[2]) erhielt bei der Destillation der gepulverten Rinde 4 % eines hellgelben, in Wasser untersinkenden, nach Gewürznelken riechenden Öls.

Mit Kali, Natron und Ammoniak ging das Öl kristallinische Verbindungen ein, aus denen es auf Zusatz von Schwefelsäure unverändert wieder abgeschieden wurde. Dies Verhalten, sowie der Geruch und die Schwere machen es höchst wahrscheinlich, daß das Nelkenzimtöl dasselbe Phenol wie Nelkenöl, nämlich Eugenol, enthält.

413. Massoirindenöl.

Herkunft. Die Massoirinden des Handels leiten sich von verschiedenen Stammpflanzen ab. Die echte Massoirinde stammt von *Massoia aromatica* Beccari (*Sassafras Goesianum* T. et B.). Ihre Heimat ist Neu-Guinea. Als weitere Stammpflanze gilt *Cinnamomum xanthoneuron* Blume, die ebenfalls in Neu-Guinea

[1]) Als Nelkenzimtöl wurde eine Zeitlang das Öl der Blätter des Ceylon-Zimtstrauchs (s. S. 619) bezeichnet.

[2]) Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. 23, I. (1831), 7.

vorkommt. Von Wiesner[1]) wird diese für identisch mit *M. aromatica* angesehen, was nach dem *Index Kewensis* nicht der Fall ist. Massoirinde wird auch von *Cinnamomum Burmanni* Blume (*C. kiamis* Nees) gewonnen. Endlich kommen noch Massoirinden in den Handel, die mit der Rinde von *Cinnamomum culilawan* Blume übereinstimmen, als deren Heimat Niederländisch-Indien gilt.

Die botanische Abstammung der aus Deutsch-Neuguinea stammenden Rinde, aus der Schimmel & Co. ihr im Jahre 1888 zuerst in den Handel gebrachtes Massoiöl destillierten, ist unbekannt. E. M. Holmes[2]) kam beim Vergleich derselben mit der echten Massoirinde von *Massoia aromatica* Beccari zu dem Schluß, daß beide nicht identisch seien, daß vielmehr die Rinde von Schimmel & Co. der *Cortex Culilabani papuanus* der Hanburyschen Sammlung, deren botanische Herkunft ebenfalls unbekannt ist, sehr ähnlich sei.

Im Gegensatz hierzu steht die Ansicht von N. Wender[3]), der sich folgendermaßen äußert: „Ihrem anatomischen Baue nach ist die Massoirinde (nämlich die von Schimmel & Co.) unzweifelhaft eine Lauracee und stimmt in ihrem sonstigen Verhalten am besten mit der Rinde von *Sassafras Goesianum* oder *Massoia aromatica* überein." Nach den anatomischen Angaben von Pfister[4]) soll es indes unmöglich sein, daß diese Rinde zu *Massoia aromatica* gehört.

C. Griebel und A. Freymuth[5]) stellten ebenfalls fest, daß die Massoirinde von Neuguinea nicht von *M. aromatica* herrührt, und daß dort Massoirinden verschiedener botanischer Herkunft auf den Markt kommen, die zweifellos von Lauraceen und höchstwahrscheinlich von *Cinnamomum*-Arten abstammen.

Auch nach C. E. Lane-Poole[6]) gewinnt man die Massoirinde von 2 oder 3 *Cinnamomum*-Arten (darunter *Cinnamomum massoia* Schewe = *Massoia aromatica* Beccari), die in Neu-

[1]) J. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreichs. II. Aufl. Leipzig 1900, Bd. I, S. 778.

[2]) Pharmaceutical Journ. III. **19** (1888), 465 u. 761.

[3]) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. **29** (1891), 2.

[4]) Forsch.-Ber. üb. Lebensmittel u. i. Bezieh. z. Hyg. **1** (1894), 13.

[5]) Zeitschr. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußm. **31** (1916), 314.

[6]) Bull. Imp. Inst. **23** (1925), 423.

Guinea und auch auf den benachbarten Inseln Neu-Hannover und Neu-Irland weit verbreitet sind.

Die auf den Markt von Singapur von den Fidschi-Inseln und aus Neu-Guinea kommende Massoirinde stammt nach Ansicht des Imperial Institute in London[1]) von *Cinnamomum pedatinervium* Meissn. (identisch mit *Massoia aromatica* Beccari [?]).

Eigenschaften. Die Massoirinde von Neuguinea gibt bei der Destillation 6 bis 8% eines angenehm nach Gewürznelken und Muskatnuß riechenden Öls. $d_{15°}$ 1,038 bis 1,069; α_D gewöhnlich rechtsdrehend, α_D + 0°12′ bis + 1°45′; hingegen beobachtete das Imperial Institute[1]) Linksdrehungen von − 0°54′ und − 0°20′; $n_{D20°}$ 1,525 bis 1,540; löslich in 1,2 bis 2 Vol. und mehr 70%igen Alkohols. Phenolgehalt in der Regel 70 bis über 80%.

Eine von Schimmel & Co. destillierte Rinde aus Borneo gab 3,7% Öl. $d_{15°}$ 1,0593; α_D + 1°10′; $n_{D20°}$ 1,5340; löslich in 1,2 Vol. u. mehr 70%igen Alkohols. Eugenolgehalt 91 bis 92%.

Zusammensetzung. Nach Schimmel & Co.[2]) besteht das Öl hauptsächlich aus Eugenol und Safrol. Außer diesen beiden Körpern isolierte E. F. R. Woy[3]) noch einen um 172° siedenden Anteil, in dem er ein neues Terpen, „Massoien" gefunden zu haben glaubte. O. Wallach[4]) wies jedoch nach, daß das sogenannte Massoien aus einem Gemenge von mindestens drei Terpenen bestand. Es sind dies α-Pinen (Pinennitrolbenzylamin, Smp. 123°; Nitrosopinen, Smp. 133°), Limonen (Limonennitrolbenzylamin, Smp. 93°) und Dipenten (Tetrabromid, Smp. 123°).

414. Sassafrasöl.

Oleum Sassafras. — Essence de Sassafras. — Oil of Sassafras.

Herkunft und Geschichte. Der zur Familie der *Lauraceae* gehörende Sassafrasbaum, *Sassafras officinale* Nees, ist über den nordamerikanischen Kontinent von Canada bis Florida und Alabama und westwärts bis Kansas[5]) und bis zum nördlichen

[1]) Ebenda 19 (1921), 338.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1888, 42.

[3]) Arch. der Pharm. 228 (1890), 22 u. 687.

[4]) Liebigs Annalen 258 (1890), 340. — Arch. der Pharm. 229 (1891), 116.

[5]) R. J. Brown, Medicinal Flora of Kansas. — Proceed. Americ. Pharm. Ass. 29 (1881), 446. — Vgl. auch A. P. Sharp, Americ. Journ. Pharm. 35 (1863), 13. — W. Procter, ebenda 33 (1861), 1 u. 38 (1866), 484. — F. Rabak, Americ. Perfumer 5 (1910), 220.

Fig. 49.

Sassafras-Schneidemühle und -Destillation in Lexington (Virginia).

Mexiko sehr verbreitet. Die Destillation, die etwa bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts in den Staaten Pennsylvania, Maryland und Virginia betrieben wurde, hat sich neuerdings mehr nach Süden, besonders nach Carrol County in Tennessee[1]) verzogen. Die Destillieranlagen befinden sich in Gegenden, wo reichlich Sassafrasstümpfe vorhanden sind, deren Entfernung den Landwirten sehr erwünscht ist. Gewöhnlich stellen die Fabrikanten allen denen, die ihr Land von den Stümpfen befreien und der Bebauung zugänglich machen wollen, die Arbeitskräfte unentgeltlich. So hat der Landwirt nur die Kosten für die Beförderung der Stümpfe bis zur nächsten Destillationsanlage zu tragen. Da die Sassafraswurzeln infolge ihres Gehaltes an ätherischem Öl lange Zeit vor dem Verfall geschützt bleiben, sind auch die Stümpfe, die nach der Abholzung des Stammes noch mehrere Jahre in der Erde steckten, für den Fabrikanten fast ebenso wertvoll wie die der frisch gefällten Bäume.[2])

Der Baum erreicht in den Südstaaten oft eine Höhe bis zu 15 m mit zuweilen $^1/_3$ m Stammdicke. Die ältere Rinde und das Holz sind, entgegen vielfachen früheren Angaben, geruchlos, die grünen Teile des Baumes riechen beim Zerreiben schwach aromatisch, indessen nicht nach Safrol. Das Holz jüngerer Stämme enthält Ölzellen, die später wieder verschwinden. Reicher daran ist das Wurzelholz, besonders aber die Wurzelrinde.

Die Destillation des Sassafrasöls ist, wie die des Wintergrünöls und des Birkenrindenöls, bis in die neuere Zeit in einfachster Weise vollzogen worden.[3])

Die Destillierblase bestand aus einem Faß von derbem Eichenholz, dessen Boden vielfach durchbohrt war. Das Faß wurde in einen konisch geformten, eisernen Kessel fest eingesetzt. Die dem durchlöcherten Boden gegenüberstehende, obere Seite wurde so hergerichtet, daß sie sich zur Füllung des Fasses mit Sassafrasrinde abnehmen und dann wieder dicht darauf befestigen ließ. In ein in diesem Deckel angebrachtes Bohrloch wurde, wenn das Faß fest mit Rinde vollgepackt war, ein zweimal rechtwinklig gebogenes Eisenrohr befestigt. Sein langer, niederwärts gebogener

---

[1]) Oil Paint and Drug Reporter **83** (1913), Nr. 24, S. 34.

[2]) Ungerer's Bulletin **3** (1922), Nr. 1, S. 19; Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 71.

[3]) W. Procter jr., Proceed. Americ. pharm. Ass. **14** (1866), 211 bis 222. — Americ. Druggist 1887, 45. — New Remedies (New York) 1883, 224. — Oil Paint and Drug Reporter, 14. Sept. 1891. — Pharmaceutical Journ. III. **22** (1891), 491.

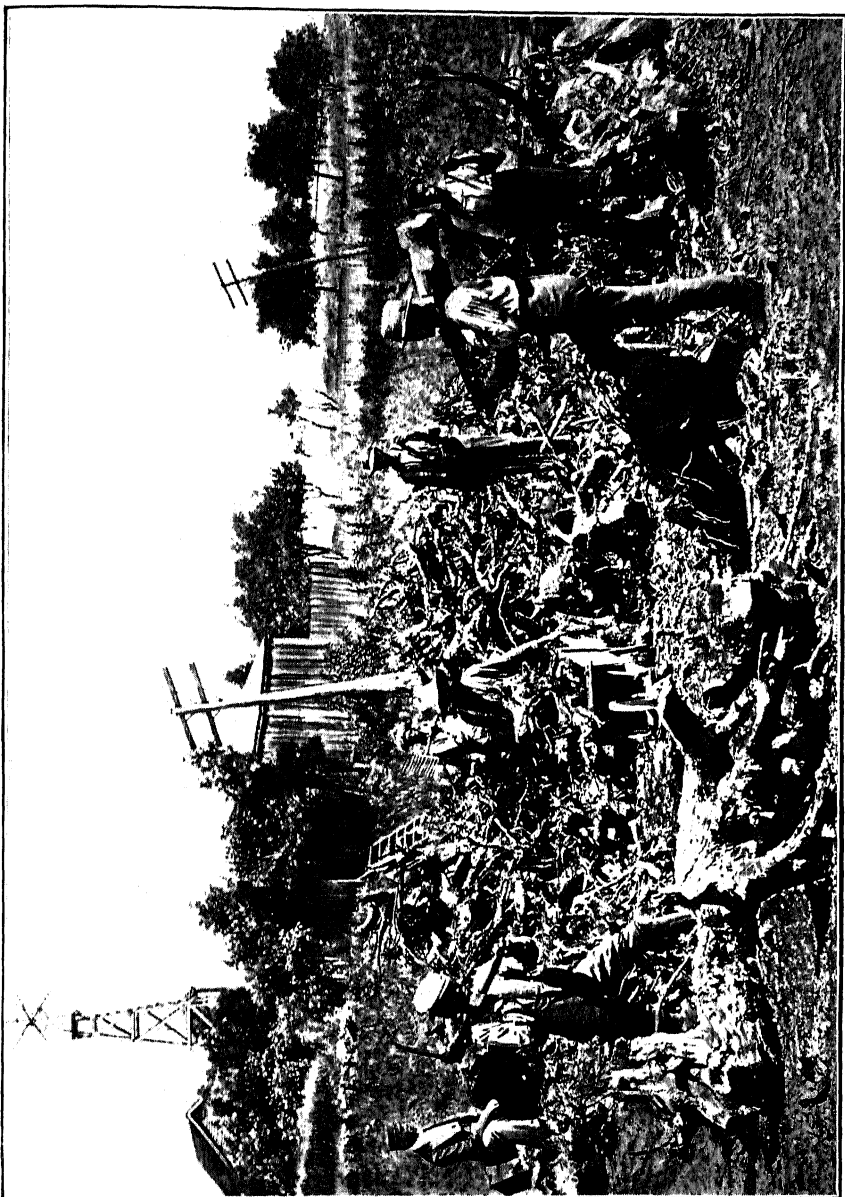



Fig. 50.
Ausgraben der Sassafraswurzeln.

Schenkel ging durch eine Kühltonne, die mit kaltem Quellwasser gespeist wurde. Der Kessel wurde bis nahe an den durchlöcherten Boden des Fasses mit Wasser gefüllt und dieses unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis die Rinde völlig erschöpft war.

Diese Destillationsweise ging nur langsam von statten, wurde aber auf den Farmen oder in deren Nähe von den Landbesitzern selbst ausgeführt, und die Herstellungskosten bestanden lediglich aus den Kosten für die billigen Gerätschaften und die Arbeitszeit.

In neuerer Zeit arbeitet man in rationellerer Weise. Die Wurzeln werden ungeschält in etwa 1 m langen Scheiten eingeliefert und dann auf einer, meistens durch Wasserkraft getriebenen Sägemühle in dünne Scheiben zerschnitten, die durch einen Trichter direkt in den aus 3 Zoll dicken Kieferplanken gefertigten Destillierbehälter fallen. Dieser ist 4 bis 5 Fuß hoch und 12 Fuß im Quadrat und wird durch eiserne Reifen zusammengehalten. An der Seitenwand des Behälters befindet sich oben und unten je eine fest schließende Tür zum Füllen und Entleeren. Der in einem Dampfkessel erzeugte Dampf tritt durch ein am Boden angebrachtes Rohr ein und durchströmt das auf einen Siebboden gelagerte Wurzelholz. Die mit Öl beladenen Dämpfe werden durch einen Schlangenkühler kondensiert, und das Destillat wird in einer großen, bis zu 20 Gallonen haltenden Kupferflasche aufgefangen. Die Vorlage hat etwa 2 Zoll über dem Boden einen Abzugshahn, durch den das sich absondernde Sassafrasöl von Zeit zu Zeit abgezogen wird. Nach Erschöpfung des Holzes wird der Kasten entleert, das Holz an der Sonne getrocknet und als Feuerungsmaterial unter dem Dampfkessel verwertet.

Ein derartiger Destillierkasten faßt ungefähr 20000 Pfund Holz, und die Destillation dieser Menge dauert etwa 48 bis 50 Stunden.

Die Wurzelrinde gibt 6 bis 9 %, das Wurzelholz etwas weniger als 1 % Öl.

Die Produktion von Sassafrasöl in den Vereinigten Staaten im Jahre 1919 wird vom Bureau of Census auf 80000 kg angegeben[1]).

Eigenschaften. Sassafrasöl ist eine gelbe oder rötlichgelbe, nach Safrol riechende Flüssigkeit von aromatischem Geschmack. $d_{15°}$ 1,070 bis 1,080; $\alpha_D + 2$ bis $+ 4°$; $n_{D20°}$ um 1,530; S. Z. bis 1;

[1]) Zander, Weltproduktion und Welthandel von ätherischen Ölen. Berlin 1928, S. 286.

E. Z. 0,5 bis 5; in jedem Verhältnis in 95%igem Alkohol und in 1 bis 2 Vol. 90%igem Alkohol löslich. Ein von Schimmel & Co.[1]) destilliertes Öl (Ausbeute 3,25%) hatte folgende Eigenschaften: d_{15° 1,075, $\alpha_D + 2^\circ 14'$, n_{D20° 1,52885, S. Z. 0, E. Z. 1,9, lösl. in 1,8 Vol. u. m. 90%igen Alkohols. 100 ccm Öl wurden aus einem gewöhnlichen Kolben destilliert und in Fraktionen von je 10 ccm aufgefangen:

		d_{15°	α_D
1.	208 bis 216°	1,0066	+5° 40′
2.	216 „ 221°	1,0546	+4° 36′
3.	221 „ 225°	1,0764	+3° 55′
4.	225 „ 225°	1,0830	+2° 57′
5.	225 „ 226°	1,0877	+2° 5′
6.	226 bis 227°	1,0916	+1° 30′
7.	227 „ 228°	1,0930	+0° 45′
8.	228 „ 229°	1,0942	+0° 12′
9.	229 „ 234°	1,0905	−0° 19′
10.	Rückstand	1,0770	

Zusammensetzung. Den Geruch und die wichtigsten Eigenschaften verdankt das Sassafrasöl seinem Hauptbestandteil, dem Safrol, $C_{10}H_{10}O_2$. Es wurde im Jahre 1821 von Binder[2]) beobachtet, als es sich aus einem Öl kristallinisch abgeschieden hatte. Die späteren Forscher[3]) beschränkten sich zunächst darauf, die Einwirkung von Agentien wie Chlor, Brom usw. auf das Öl oder auf das in ihm enthaltene Safrol zu studieren. Bei der Gelegenheit entdeckte Faltin[4]) einen neuen Bestandteil des Öls, den gewöhnlichen Campher[5]), als er das mit Chlor gesättigte Öl durch Kalk neutralisierte und darauf mit Wasserdampf destillierte.

Den Namen Safrol führten E. Grimaux und J. Ruotte[6]) ein und ermittelten die Zusammensetzung dieser Verbindung als $C_{10}H_{10}O_2$. Ferner isolierten sie aus dem Öl eine der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprechende Fraktion vom Sdp. 155 bis 157° und nannten den Kohlenwasserstoff Safren. Sie beobachteten außerdem ein nach Nelken riechendes Phenol, das mit Eisenchlorid eine grüne

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 62.

[2]) Buchners Repertorium f. d. Pharm. **11** (1821), 346.

[3]) Bonastre, Journ. de Pharm. et Chim. II. **14** (1828), 645; Trommsdorffs Neues Journal der Pharm. **19**, I. (1829), 210. — Saint-Èvre, Annal. de Chim. et Phys. III. **12** (1844), 107. — Compt. rend. **18** (1844), 705; Liebigs Annalen **52** (1844), 396.

[4]) Liebigs Annalen **87** (1853), 376.

[5]) Die von G. R. Pancoast und W. A. Pearson (Americ. Journ. Pharm. **80** [1908], 219) aufgestellte Behauptung, Sassafrasöl enthalte keinen Campher, beruht auf mangelnder Literaturkenntnis.

[6]) Compt. rend. **68** (1869), 928.

Färbung gab, und dessen Identität mit Eugenol später von Pomeranz[1]) festgestellt wurde.

Vollständige Klarheit über die Zusammensetzung des Sassafrasöls brachte erst eine von Power und Kleber[2]) an einem selbstdestillierten Öl ausgeführte Untersuchung.

Das aus lufttrockner Wurzelrinde in einer Ausbeute von 7,4 % erhaltene Öl hatte $d_{15°}$ 1,075 und $\alpha_D + 3° 16'$. Nachdem der größte Teil des Safrols durch Ausfrieren entfernt war, wurde aus dem übrigbleibenden Öl das Eugenol (Benzoyleugenol, Smp. 69°) mit Lauge ausgeschüttelt. Das von Safrol und Eugenol befreite Öl wurde nun fraktioniert. Der von 155 bis 160° siedende Teil erwies sich als α-Pinen (Nitrolbenzylamin, Smp. 123°); der von der Siedetemperatur 160 bis 175° enthielt, wie durch das Nitrit nachgewiesen wurde, Phellandren. Das sogenannte „Safren" von Grimaux und Ruotte ist demnach nichts anderes als Pinen.

Aus der folgenden Fraktion schied sich Campher (Campheroxim, Smp. 115°) aus, und zwar die gewöhnliche rechtsdrehende Modifikation. Bei einer quantitativen Bestimmung durch Überführung in Borneol und Acetylieren dieses Alkohols wurde die Menge des in diesem Sassafrasöl enthaltenen Camphers zu 6,8 % gefunden. Der von 260 bis 270° siedende Teil enthält wahrscheinlich ein Sesquiterpen.

Nach dieser Untersuchung setzt sich das Sassafrasöl aus den folgenden Bestandteilen zusammen; Safrol 80,0 %, Pinen und Phellandren 10,0 %, d-Campher 6,8 %, Eugenol 0,5 %, hochsiedende Anteile, Sesquiterpen und Rückstand 3,0 % = 100,3 %.

Verfälschung. Sassafrasöl wird in Amerika sehr häufig durch Campheröl verfälscht, und es dürfte ein wirklich reines Öl nur selten im Handel angetroffen werden. Da im Campheröl sämtliche Bestandteile des Sassafrasöls enthalten sind, so ist sein Nachweis außerordentlich schwierig und nur dann sicher zu erbringen, wenn die physikalischen Eigenschaften, besonders das spez. Gewicht und das Siedeverhalten stark abweichen. Als „Artificial Sassafras Oil" werden Campherölfraktionen von einem dem Sassafrasöl entsprechendem spez. Gewicht verkauft.

[1]) Monatsh. f. Chem. **11** (1890), 101; Chem. Zentralbl. **1890**, II. 62.
[2]) Pharm. Review **14** (1896), 101.

Ein Schimmel & Co.[1]) zur Prüfung vorgelegtes Sassafrasholzöl entpuppte sich bei der Untersuchung als einfaches Safrol, wie aus den nachstehenden Daten hervorgeht: d_{15° 1,106, $\alpha_D \pm 0$, n_{D20° 1,53648, Erstarrungspunkt $+10,6^\circ$, löslich in 3,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Sassafrasöl ist optisch aktiv, und Dichte, Brechungsindex und Erstarrungspunkt sind niedriger als die angeführten Werte.

Ein andres, aus England stammendes Muster[2]) machte sich schon durch seinen Geruch als Campherölfraktion kenntlich und wies folgende Eigenschaften auf: d_{15° 0,9762, $\alpha_D + 6^\circ 32'$, n_{D20° 1,49516, S. Z. 1,2, E. Z. 10,3, löslich in jedem Volumen 90 %igen Alkohols. Wie ersichtlich, weichen diese Konstanten von denen des reinen Sassafrasöls ganz erheblich ab.

415. Sassafrasblätteröl.

Soweit bekannt, ist das Öl der Blätter des Sassafrasbaumes bisher nur ein einziges Mal dargestellt worden. Power und Kleber[3]) erhielten bei der Destillation der frischen Blätter 0,028 % eines außerordentlich angenehm nach Citronen riechenden Öls von d_{15° 0,872 und $\alpha_D + 6^\circ 25'$.

Die niedrigst siedende Fraktion besteht aus einem Gemenge von α-Pinen (Nitrolbenzylamin) und Myrcen. Dieses, ein Vertreter der in manchen ätherischen Ölen, z. B. im Bayöl, Hopfenöl, Origanumöl und Rosmarinöl beobachteten olefinischen Terpene, wurde durch das Bertramsche Verfahren hydratisiert. Der entstehende Alkohol war nach Geruch und Siedepunkt Linalool. Zur weiteren Bestätigung diente das durch Oxydation erhaltene Citral und dessen Kondensationsprodukt mit Naphthylamin und Brenztraubensäure. Das dritte Terpen des Sassafrasblätteröls ist Phellandren (Nitrit). Ferner wurden nachgewiesen ein Paraffin vom Smp. 58° und ein Sesquiterpen.

Von sauerstoffhaltigen Körpern enthält das Sassafrasblätteröl Citral (Citryl-β-naphtocinchoninsäure) sowie die beiden isomeren Alkohole Linalool und Geraniol und zwar sowohl frei, als auch als Essig- und Valeriansäureester.

416. Trawasblätteröl.

Die Blätter der in Java vorkommenden Lauracee *Litsea odorifera* Valeton werden dort *Trawas*blätter genannt und als

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1917**, 64.

[2]) Ebenda **1925**, 72.

[3]) Pharm. Review **14** (1896), 103 ff.

Volksheilmittel verkauft. Sie liefern nach van Romburgh[1]) ein ätherisches Öl von den Eigenschaften: d_{15° 0,836 bis 0,846, α_D — 0° 10′ bis — 7° (im 200 mm-Rohr). Der Hauptteil des Öls siedete bei 233° (120 bis 125° bei 10 mm). Mit Semicarbazid bildete sich ein Semicarbazon vom Smp. 116°, aus dem ein Keton regeneriert wurde. Dieses behandelte van Romburgh mit Kaliumpermanganat und erhielt auf diese Weise ein Keton vom Smp. 12° (Sdp. 234°; d_{17° 0,829; Smp. des Semicarbazons 124°), das sich als Methylnonylketon erwies. Aus der Oxydationsflüssigkeit wurde eine Säure $C_{10}H_{18}O_3$ vom Smp. 49°, die 2-Ketodecylsäure, isoliert, die bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure Suberonsäure lieferte, während die Oxydation mit Natriumhypobromit zu Azelainsäure und Tetrabromkohlenstoff führte. Das im Öle enthaltene ungesättigte Keton muß also „Nonylen-1-methylketon" (Nonenyl-1-methylketon) sein. Da sich das aus dem ursprünglichen Öl erhaltene Semicarbazon nicht durch Umkristallisieren in seine Bestandteile zerlegen ließ, wurde das daraus regenerierte Ketongemisch mit einer methylalkoholischen Bromlösung bromiert, wobei fast nur das ungesättigte Keton reagierte. Nachdem das gesättigte Keton abdestilliert war, ging das Dibromid bei 204° (15 mm) über. Diesem wurde mit Zinkstaub und Alkohol das Brom entzogen, wobei ein Keton resultierte vom Smp. — 7°; Sdp. 235°; $d_{11,5^\circ}$ 0,848; Mol.-Refr. 52,47, ber. f. $C_{10}H_{20}O/_1$ 52,51.

In ähnlicher Weise wurden die Alkohole des Trawasöls getrennt; sie erwiesen sich als 1-Methyl-n-nonylcarbinol (α_D —50° 40′) und Undecen-1-ol-10 (Sdp. 233°; d_{10° 0,835). Das Methylnonylcarbinol wurde durch Oxydation zu Methyl-n-nonylketon gekennzeichnet, das Undecenol lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure ein Keton, dessen Semicarbazon bei 113° schmolz, und gab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 2-Ketodecylsäure.

Vier im Laboratorium von Schimmel & Co. untersuchte, als *„Trawas olie"*[2]) bezeichnete Öle verhielten sich wie folgt:

---

[1]) Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Sitzung vom 28. Oktober 1911, S. 325; Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 126.

[2]) Nach de Clerq (Nieuw plantkundig woordenboek voor Nederlandsch-Indië, Amsterdam 1909, S. 310) ist *Trawas* auch die javanische Bezeichnung für den Farn *Polypodium quercifolium* L. und vielleicht auch für die getrockneten Blätter von *Tetranthera brawas* Bl.

$d_{15°}$ 0,9084 bis 0,9222, α_D — 18°7′ bis — 20°54′, $n_{D20°}$ 1,46377 bis 1,46506; löslich in 1 Vol. u. m. 80%igen Alkohols; die verdünnte Lösung zeigte geringe Opalescenz. Ein wesentlicher Bestandteil ist Cineol[1]), was schon am Geruch der Öle zu erkennen war; im übrigen erinnerte dieser an Cardamomen.

417. Tetrantheraöl.

Herkunft. Früchte, Blätter und Rinde des im Himalaya und im Indischen Archipel, besonders auf Java (wo er *Ki-Lemolo* heißt) verbreiteten Strauches *Tetranthera polyantha* var. *citrata* Nees haben einen starken aromatischen Geruch, der durch ätherisches Öl bedingt wird.

ÖL DER FRÜCHTE.

Die zuweilen als „Citronellfrüchte" bezeichneten Früchte genießen in Indien den Ruf einer Panacee und geben bei der Destillation 3,9 bis 5,5% eines ungemein kräftig, dem Verbenaöl ähnlich riechenden Öles, das deshalb auch als Java-Verbenaöl bezeichnet wird. $d_{15°}$ 0,885 bis 0,896; α_D + 6 bis + 13°; Aldehydgehalt mit Bisulfit bestimmt 79 bis 86%, mit Sulfit bestimmt 64 bis 75%. Das Öl enthält Citral[2]), ist aber frei von Citronellal[3]). Außerdem sind etwa 19% Alkohol zugegen, wahrscheinlich Geraniol, und 2% Ester[3]).

ÖL DER RINDE.

Ausbeute 0,13[4]) bis 0,81%[5]); $d_{15°}$ 0,866 bis 0,906[6]); α_D + 10 bis + 21°; E. Z. nach Actlg. 230 bis 252. Wie aus dem zwischen 220 und 225° liegenden Schmelzpunkt der Naphthocinchoninsäure von Schimmel & Co.[5]) geschlossen wurde, bestehen die Aldehyde des Öls aus einem Gemenge von Citral und Citronellal.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 126.

[2]) Ebenda Oktober **1888**, 44. Das in diesem Bericht angegebene spez. Gewicht 0,980 beruht wahrscheinlich auf einem Druckfehler, es muß heißen 0,890. Bei zwei später erhaltenen Destillaten wurde 0,894 und 0,896 gefunden.

[3]) Charabot u. Laloue, Compt. rend. **146** (1908), 349. — Bull. Soc. chim. IV. **3** (1908), 383. — Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1907**, 20.

[4]) Jaarboek dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1907**, 67.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 87.

[6]) Ebenda April **1909**, 87.

E. Charabot und G. Laloue[1]) bestätigten dies. Sie fanden in einem Öl 8% Citral, 10% Citronellal, 56,5% Alkohole $C_{10}H_{18}O$ (Geraniol?) und 2,4% Ester.

ÖL DER BLÄTTER.

Ausbeute 5,4%[2]); $d_{15°}$ 0,899 bis 0,904; α_D − 12 bis − 16°. Es enthält Cineol (Jodolverbindung, Smp. 111°)[2]), ein Öl enthielt davon, nach der Phosphorsäuremethode bestimmt, 21,2%[1]), ein andres 35%, die aus der festen Resorcinverbindung abgeschieden waren[3]); Citral ist ebenfalls zugegen (Naphthocinchoninsäure, Smp. 198 bis 200°)[3]), aber kein Citronellal. Zweimal[1])[2]) wurden 6% Aldehyd aufgefunden (Sulfitmethode), einmal[4]) 22% Aldehyd. Ferner sind bei einem Öl durch Acetylierung 21,2% Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (Geraniol?) nachgewiesen worden[1]).

418. May-Changöl.

Unter dem Namen May-Changöl wird ein Produkt in den Handel gebracht, das durch Destillation der blühenden Zweige einer in Ha-Giang (Tongkin) angebauten Lauracee, wahrscheinlich *Litsea citrata* Blume (= *Tetranthera citrata* Nees = *Tetranthera polyantha* Wall.), erhalten wird. Der 8 bis 10 m hohe Baum dient in Tongkin zum Schutze der Teeplantagen. Nach J. Gattefossé[5]) hatte das angenehm nach Linalool riechende May-Changöl folgende Konstanten: $d_{20°}$ 0,866, α + 20° 2′, $n_{D20°}$ 1,4620, S. Z. 0, E. Z. 7,65, Estergehalt 2,67%, E. Z. nach Actlg. 153,07, Gehalt an freiem Alkohol 44,88%, Citralgehalt 8,15% (Sulfitmethode), löslich in 1 Vol. 64%igen Alkohols.

419. Bellaryblätteröl.

Aus den frischen Blättern von *Litsea zeylanica* C. u. T. Nees, einer in Ostindien wachsenden Lauracee, erhielt S. G. Sastry[6]) durch Dampfdestillation 0,602%, aus den getrockneten Blättern

[1]) Anm. 3, S. 725.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 87.

[3]) Ebenda 1909, 87.

[4]) Jaarboek dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia 1907, 67.

[5]) Parfum. moderne 15 (1922), 90.

[6]) Journ. of the Mysore Forest Assoc. Bd. 5, Nr. 4. Nach Perfum. Record 14 (1923), 271.

0,05 % (?) eines süßlich riechenden Öls mit folgenden Konstanten[1]): d_{15° 0,8901, $\alpha_{D 30^\circ}$ + (?) 1° 32′, löslich in 90%igem Alkohol, S. Z. 0,47, E. Z. 15,40, V. Z. 15,87. — Auch C. T. Bennett untersuchte das Öl und fand folgende Konstanten: d 0,890, α + 1°, n 1,4980, E. Z. 22,6, E. Z. nach Actlg. 81,6. Nach Bennett schien das Öl Geraniol zu enthalten.

420. Öl von Cryptocarya moschata.

Cryptocarya moschata Nees et Mart., ein 10 bis 15 m hoher Baum Brasiliens, ist dort unter dem Volksnamen *„Nos moscado do Brasil"*, brasilianische Muskatnuß, bekannt. Die reifen Früchte sind etwas kleiner als Muskatnüsse und riechen stark aromatisch, ähnlich einer Mischung von Lorbeer, Sassafras, Cajeput und Muskatnuß.

Zehn Kilo der zerstoßenen, von der Fleischhülle befreiten Früchte lieferten bei der Destillation mit Wasser 37 g ätherisches Öl[2]). Dieses ist dünnflüssig, von gelblichbrauner Farbe, von durchdringendem, aromatischem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack. d_{15° 0,917. In 90%igem Alkohol ist es in allen Verhältnissen löslich.

421. Öl von Cryptocarya pretiosa.

Der in Nordbrasilien einheimische Mispellorbeer, *Cryptocarya pretiosa* Mart. (*Mespilodaphne pretiosa* Nees et Mart.; *Ocotea pretiosa* Benth. et Hook.)[3]), Familie der *Lauraceae*, ist ein 5 bis 15 m hoher Baum, der unter den Namen *„Pao pretiosa, Casca pretiosa, Canelila"*, der berühmte Zimt des Orinoco, und

[1]) Nach einer Untersuchung von Roure-Bertrand Fils.

[2]) Th. Peckolt, Pharm. Review 14 (1896), 248.

[3]) Th. Peckolt, Pharm. Review 14 (1896), 248. — Eine in Südafrika unter der Bezeichnung „Campherbaum" bekannte Lauracee wurde von O. Stapf (Kew Bull. 1915, 297) als *Cryptocarya vacciniifolia* Stapf bestimmt. Der Baum soll gegenwärtig nur in den Wolf River Wäldern und in einem Teil des nahen Schwarzwaldes vorkommen. Er zeichnet sich durch einen campherartigen Geruch aus, den die Blätter, die Rinde, die Zweige und das junge Holz in der trockenen Jahreszeit und einige Tage nach dem Fällen des Baumes in der Regenperiode entwickeln. Über den riechenden Bestandteil selbst ist sonst nichts Näheres bekannt.

„Pereirora" bekannt ist. Die aus Zweigen, Rinde und Holz bestehende Droge wird als *„Priprioca"* bezeichnet[1]). Alle Teile der Pflanze enthalten reichliche Mengen ätherisches Öl.

ÖL DER RINDE.

Die Rinde besteht aus meterlangen, rinnenförmigen, 6 bis 8 cm breiten, bis 1 cm dicken Stücken. Ihr Geruch und Geschmack sind angenehm aromatisch, zimtartig.

Bei der Destillation liefert die Rinde 0,83[2]) bis 1,16 % Öl von kräftigem, zimtähnlichem Geruch und dem spez. Gewicht 1,118[3]) bis 1,120[2]). Eine kleine, aus Brasilien stammende Rindenprobe des dort einheimischen Mispellorbeers lieferte, wie Schimmel & Co.[4]) berichten, bei der Destillation 1,31 % eines braunen, zimtartig riechenden Öls von folgender Beschaffenheit: $d_{15°}$ 1,1263, α_D — 0° 8′, $n_{D20°}$ 1,52787, löslich in 7,2 Vol. und mehr 80 %igen Alkohols.

Obwohl der Geruch auf Zimtaldehyd hinweist, so scheint dieser Körper doch nicht in dem Öl enthalten zu sein, da sich beim Schütteln mit Natriumbisulfitlösung keine kristallinische Ausscheidung bildet[3]). Das Verhalten des Öls gegen Kalilauge deutet auf die Anwesenheit eines Lactons hin[2]).

C. Hartwich[5]) erhielt aus der als neue Cotorinde[6]) bezeichneten Rinde 1,2 % Öl; d 1,108; α_D — 2° 40′; wegen des zimtartigen Geruchs wurde mit Bisulfit geschüttelt, das aber nicht reagierte. Von Kalilauge wurden 90 % des Öls aufgenommen.

ÖL DER ZWEIGE UND BLÄTTER.

Das aus Zweigen und Blättern hergestellte Öl hat einen angenehmen, an Linaloeöl erinnernden Geruch. $d_{15°}$ 0,8912; α_D + 7° 20′; $n_{D20°}$ 1,469; S. Z. 1,4; V. Z. 13,3; V. Z. nach Actlg. 165,2; löslich in 1¼ Vol. 70 %igem und in jedem Verhältnis in

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1910**, 3. Der an dieser Stelle veröffentlichten, eingehenden botanisch-anatomischen Untersuchung der Pflanze von E. G. und A. Camus sind 4 Tafeln beigegeben. — G. Laloue, Bull. Soc. chim. IV. **11** (1912), 602.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 74.

[3]) Ebenda April **1893**, 63.

[4]) Ebenda **1926**, 70.

[5]) Arch. der Pharm. **237** (1899), 430.

[6]) Siehe auch S. 610.

80 %igem Alkohol. Das Öl scheint hauptsächlich aus Linalool zu bestehen[1]).

ÖL DES HOLZES[1]).

Bei der Destillation schied sich das Öl in einen schwereren und einen leichteren Teil. Das Gesamtöl hatte folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9808, $\alpha_D + 7°12'$, $n_{D20°}$ 1,519, S. Z. 2,1, V. Z. 128,1, V. Z. nach Actlg. 219,8. Das Öl enthält große Mengen von Estern, wahrscheinlich des Geraniols und Linalools. Die beim Verseifen erhaltenen Säuren bestanden zum Teil aus Benzoesäure (Smp. 119 bis 120°)[2]).

422. Kuromojiöl.

Oleum Kuromoji. — Essence de Kuro moji. — Oil of Kuro-moji.

Herkunft. *Lindera sericea* Bl. ist ein in allen Gebirgen Japans verbreiteter Strauch[3]). Seine sämtlichen Teile enthalten ein ätherisches Öl, in geringer Menge selbst das Holz, das allgemein zur Herstellung von Zahnstochern benutzt wird.

BLÄTTERÖL.

Das Öl, das 1889 von Schimmel & Co. in Leipzig in den Handel eingeführt wurde, wird aus den Blättern und jungen Trieben gewonnen. Die Destillation wird nur im kleinen von Bauern betrieben, die sich darauf beschränken, die auf ihrem Eigentum wachsenden Sträucher zu verarbeiten.

Eigenschaften. Kuromojiblätteröl ist von dunkelgelber Farbe und feinem, aromatischem, balsamischem Geruch. d 0,890 bis 0,905; $\alpha_D - 0°4'$.

Zusammensetzung. Nach W. Kwasnik[4]) enthält das Öl zwei Terpene und zwei sauerstoffhaltige Körper, nämlich d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104°), Dipenten (Tetrabromid, Smp. 124°), Terpineol (Terpinylphenylurethan, Smp. 109,5°) und das in ätherischen Ölen so selten vorkommende l-Carvon (Schwefelwasserstoffverbindung, Smp. 214°).

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1910**, 19.

[2]) Ebenda 20.

[3]) Der Strauch ist schon 1712 in Kämpfers Amoenitates exoticae als *Kuro nohji* beschrieben worden. Die Abbildung eines Zweiges findet sich im Chemist and Druggist **47** (1895), 502.

[4]) Arch. der Pharm. **230** (1892), 265.

KUROMOJIÖL AUS EINEM ANDERN PFLANZENTEIL ALS AUS BLÄTTERN DESTILLIERT.

Ein ebenfalls als Kuromojiöl bezeichnetes Destillat, das, wie man wegen seiner abweichenden Beschaffenheit annehmen muß, aus andern Pflanzenteilen destilliert worden war, ist zweimal von Schimmel & Co.[1]) beschrieben worden.

Eigenschaften. Blaßgelbes Öl von feinem, corianderartigem Aroma. d_{15° 0,8947 und 0,8942; α_D — 14° 29′ und — 22° 26′; E. Z. 29,87 und 27,3. Löslich in etwa 1 Vol. 80 %igen Alkohols.

Zusammensetzung. Das Öl ist ganz anders zusammengesetzt als das der Blätter. Es enthält neben linksdrehenden Terpenen Cineol (Jodolverbindung), dl-Linalool (Phenylurethan, Smp. 62 bis 63°; Oxydation zu Citral, Citryl-β-naphthocinchoninsäure, Smp. 196 bis 197°) und Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 81,8°), das hauptsächlich als Essigester vorhanden ist.

Wie A. Spann berichtet[2]), wird nach amtlichen japanischen Statistiken Kuromojiöl in größeren Mengen gewonnen. Aus welchen Pflanzenteilen man es herstellt, wird nicht gesagt. Die Produktionsgebiete Hiogo Ken, Schimane Ken und Hiroschima Ken liegen im südlichen Teil der Hauptinsel Honschiu. Im Jahre 1915 wurden 9438 Kin (zu je 600 g) Öl im Werte von 9880 Yen gewonnen.

423. Aburachanöl.

Durch Destillation der Blätter und Zweige von *Lindera praecox* Bl. *(Aburachan)*, einer in Japan wachsenden Lauracee, erhielt Y. Shinosaki[3]) etwa 0,3 % eines hellbraunen, ziemlich stark nach Campher riechenden Öls mit folgenden Konstanten: d_{15° 0,9094 bis 0,9178, α — 3° 57′ bis — 5° 1′, n_{D20° 1,4850 bis 1,4866, S. Z. 0,69 bis 0,92, V. Z. 45,76 bis 48,69, V. Z. nach Actlg. 90,48 bis 98,62. In dem Öl wurden folgende Körper nachgewiesen[4]):

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 98 und April 1907, 67.

[2]) Tropenpflanzer 24 (1921), 167.

[3]) Journ. chem. Ind. Japan 24 (1921), 444. Nach Journ. Soc. chem. Ind. 40 (1921), A. 674.

[4]) Nähere Angaben fehlen in dem Referat.

2 % α-Pinen, 14 % Camphen, 8 % Cineol, 10 % eines aliphatischen Terpens (Sdp. 40 bis 41° [2 mm]; $d_{15°}$ 0,8251; $n_{D20°}$ 1,4840), Borneol, teils frei, teils als Ester, Geraniol (23 % zusammen mit Borneol), 8 % Caryophyllen, 21 % d-Cadinen, 5 % eines Sesquiterpenalkohols $C_{15}H_{26}O$ und ein tertiärer Alkohol (Sdp. 140 bis 142° [4 mm]; $d_{15°}$ 0,9740; $\alpha - 5°$; $n_{D20°}$ 1,5072). Aus der alkalischen Flüssigkeit des verseiften Öls wurden gewonnen: Essigsäure, eine Decylensäure $C_{10}H_{18}O_2$ (Sdp. 106 bis 107° [1,5 mm]; $d_{15°}$ 0,9339; $n_{D20°}$ 1,4552; Säurezahl 328 bis 334,9; Jodzahl 142,24), wahrscheinlich identisch mit Citronellsäure, und eine gesättigte, schwache, höhere Säure von hohem Siedepunkt.

424. Benzoelorbeer-(Spicewood-)öl.

Der unter den Namen „Spicewood", „Spicebush" und „Feverbush" in Nordamerika bekannte Benzoelorbeer-Strauch, *Benzoin odoriferum* Nees (*Laurus benzoin* L.; *Lindera benzoin* Meissn.), enthält in allen seinen Teilen, besonders in der Rinde und den Beeren ätherisches Öl[1]). In ihrer Heimat wird die Rinde als Hausmittel angewendet.

ÖL DER RINDE UND DER ZWEIGE.

Es ist speziell als „Spicewood Oil" von Fritzsche Brothers in New York im Jahre 1885 in den Handel gebracht; es riecht nach Wintergrün, hat das spez. Gewicht 0,923, siedet zwischen 170 und 300° und besteht aus Kohlenwasserstoffen und etwa 9 bis 10 % Salicylsäuremethylester. Durch Behandeln mit Natronlauge wurden aus 200 g Öl 16 g Salicylsäure isoliert.

ÖL DER BEEREN.

Die Beeren enthalten 4 bis 5 % eines aromatisch gewürzhaft und campherartig riechenden Öls, das von 160 bis 270° siedet und das spez. Gewicht 0,850 bis 0,855 besitzt.

ÖL DER BLÄTTER.

Der Ölgehalt der Blätter beträgt ungefähr 0,3 %. Der Geruch des Öls ist höchst angenehm lavendelartig. Spez. Gewicht 0,888.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1885, 27 und Oktober 1890, 49.

425. Lorbeerblätteröl.

Oleum Lauri Foliorum. — Essence de Laurier. — Oil of Laurel Leaves.

Herkunft. Das Lorbeeröl des Handels wird aus den Blättern des Lorbeerbaumes, *Laurus nobilis* L., destilliert. Die Ausbeute an Öl beträgt je nach der Güte der Blätter 1 bis 3 %.

Eigenschaften. Lorbeerblätteröl ist eine hellgelbe, angenehm, im ersten Moment cajeputölartig, später etwas süßlich riechende Flüssigkeit. d_{15° 0,910 bis 0,944; α_D — 4° 40′ bis — 21° 40′; n_{D20° 1,460 bis 1,477; S. Z. bis 3; E. Z. 21 bis 55; E. Z. nach Actlg. 36 bis 96 (in einem Fall[1]) wurde bei der Actlg. des unverdünnten Öls 82,7, bei dem mit Xylol verdünnten 98 gefunden); löslich in 1 bis 3 Vol. 80 %igen Alkohols, manchmal auch schon in 3 bis 10 Vol. 70 %igen Alkohols. Außer den in Frankreich und Deutschland destillierten erscheinen auch Öle anderer Herkunft auf dem Markte. Namentlich wird von den Küsten und Inseln des Mittelmeers und aus Palästina zum Teil ganz brauchbares Öl angeboten. In der nachstehenden Tabelle sind die Eigenschaften verschiedener, meist von Schimmel & Co. untersuchter Öle zusammengestellt:

	Deutschland und Frankreich	Italien	Dalmatien	Fiume	Corfu
d_{15°	0,915 bis 0,932	0,9259 bis 0,9272	0,9190 bis 0,9302	0,9281	0,9104 bis 0,9211
α_D	— 15° bis — 18°	— 13° 34′ bis — 18° 23′	— 14° bis — 17° 14′	13° 52′	— 16° 40′ bis — 21° 40′
n_{D20°	1,466 bis 1,477	1,46964 bis 1,47377	1,46628 bis 1,47446	1,47156	1,46589 bis 1,47107
S. Z.	bis 3,0	bis 1,5	bis 1,9	1,0	bis 1,5
E. Z.	28 bis 50	41 bis 55,1	28,9 bis 41,1	31,9	24,3 bis 43,8
E. Z. n. Actlg.	58 bis 78	65,3 bis 67,2	65,3 bis 93,3	—	36,2 bis 83,5
Löslichkeit .	in 1 bis 3 Vol. 80 %ig. Alkohols, manche Öle (bes. französ.) schon in 3 bis 10 Vol. 70 %ig. Alkoh.	in 1 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols	in 1 Vol. u. m. 80 %ig. Alkohols; in 2,5 bis 3,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols	in 2,5 Vol. und mehr 70 %igen Alkohols	in 1 bis 2 Vol. 80 %ig. Alkohols, meist in 3 bis 6 Volum. 70 %igen Alkohols

[1]) Rutowski u. Semljanskaja, Riechstoffindustrie 1927, 218.

	Kleinasien	Syrien (Palästina)	Cypern	Kaukasus [1]	Griechenland [2]
$d_{15°}$	0,9268	0,916 bis 0,924	0,934 bis 0,944	0,9217	0,9179 bis 0,9200
α_D	— 15° 50′	— 14° bis — 21°	— 4° 40′ bis — 5° 40′	— 19° 36′	— 16° 48′ bis — 18° 12′
$n_{D20°}$	1,46575	1,465 bis 1,469	1,466 bis 1,474	1,4690	1,4600 bis 1,470
S. Z.	0,8	bis 2,2	bis 1,8	1,1	1,4 bis 1,5
E. Z.	34,8	21 bis 49	22 bis 25	47,6	28 bis 33
E. Z. n. Actlg.	60,1	43,2 bis 81,4	62 bis 96	66,3	—
Löslichkeit .	in 1 Volumen und mehr 80 %igen Alkohols	in 1 bis 2 Vol. 80 %ig. Alkohols, manche Öle schon in 4 bis 7 Volumen 70 %igen Alkohols	in 2 bis 3 Vol. 70 %ig. Alkoh. u. m. Eigenart. Aroma, deutlich verschieden von dem d. gewöhnl. Handelsöls.	in 2 Volumen 80 %igen Alkohols	—

Zusammensetzung. Wie zuerst von Wallach [3]) gezeigt worden ist, enthält die niedrigst siedende Fraktion α-Pinen (Nitrolpiperidin, Smp. 118°) und zwar die linksdrehende Modifikation [4]). Im italienischen Öl findet sich hauptsächlich β-Pinen (Nopinsäure, Smp. 126 bis 128°) [5]). Außerdem ist von Terpenen α-Phellandren [5]) [4]) vorhanden. Von sauerstoffhaltigen Bestandteilen sind nachgewiesen: Cineol [3]), l-Linalool (Phenylurethan, Smp. 65°; Oxydation zu Citral) [6]), l-α-Terpineol (Phenylurethan, Smp. 113° [5]); Phenylurethan, Smp. 110°; Nitrosochlorid, Smp. 99°; Nitrolpiperidin, Smp. 151°) [1]), Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 83°; Oxydation zu Citral, Citryl-β-naphthocinchoninsäure, Smp. 197°) [7]), Eugenol (Benzoyleugenol, Smp. 70°) [8]), Aceteugenol [5]) [1]) und Methyleugenol [6]) [5]) (Veratrumsäure, Smp. 178°).

[1]) Rutowski u. Semljanskaja, Riechstoffindustrie **1927**, 218; Chem. Zentralbl. **1928**, I. 267.

[2]) Gasopoulos, Arch. der Pharm. **265** (1927), 42.

[3]) Liebigs Annalen **252** (1889), 96.

[4]) H. Haensel, Chem. Zentralbl. **1908**, I. 1837.

[5]) Morani, Annali di Chim. applic. **16** (1926), 21.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 45.

[7]) H. Thoms u. B. Molle, Arch. der Pharm. **242** (1904), 161; Arbeiten aus dem pharmazeut. Institut Berlin **1** (1903), 95.

[8]) Bericht von Schimmel & Co. April **1899**, 31.

In den höchstsiedenden Anteilen ist ein Sesquiterpen (Sdp. 118 bis 122° b. 12 mm; $d_{20°}$ 0,9335; α_D 16,8°; $n_{D20°}$ 1,4902; Nitrosochlorid, Smp. 113°) enthalten[1]).

Die saure Reaktion des Öls wird durch Essigsäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure[2]) hervorgerufen. Die Ester setzen sich zusammen aus den Alkoholen Linalool, Terpineol und Geraniol sowie dem Phenol Eugenol einerseits und einem Säuregemisch andrerseits, in dem von Thoms und Molle nachgewiesen worden sind: Essigsäure, Valeriansäure, Capronsäure und eine bei 146 bis 147° schmelzende Säure $C_{10}H_{14}O_2$.

Was nun die quantitative Zusammensetzung des Öls anbetrifft, so fanden Thoms und Molle: freies Eugenol ca. 1,7 %, verestertes Eugenol ca. 0,4 %, Cineol 50 % (im cyprischen Lorbeerblätteröl sind in 2 Fällen 66 und 71 % Cineol gefunden worden)[3]); die Säure $C_{10}H_{14}O_2$ machte 0,07 % des Öls aus, die höheren Fettsäuren waren im Verhältnis von 40 % Valeriansäure zu 60 % Capronsäure vorhanden.

Ein italienisches Lorbeerblätteröl war wie folgt zusammengesetzt: Etwa 45 % Cineol, 18 % freie Alkohole, 13 % Ester, hauptsächlich der Essigsäure, 0,53 % Eugenol, 1,1 % Aceteugenol, 3 % Methyleugenol, 12 % Terpene und 3 bis 4 % Sesquiterpene[4]).

426. Lorbeeröl aus Beeren.

Herkunft. Das durch Auspressen der Früchte des Lorbeerbaums erhaltene Öl ist ein Gemisch von fettem mit etwa 2,5 % flüchtigem Öl[5]). Es ist in den Apotheken unter der Bezeichnung *Oleum Lauri expressum* in Gebrauch. Das ätherische Öl findet praktisch keine Verwendung und ist nur hin und wieder zu wissenschaftlichen Zwecken dargestellt worden. Die Ausbeute aus den Beeren beträgt etwa 1 %.

Eigenschaften. Das Öl der Beeren ist etwas dickflüssiger und riecht weniger fein und angenehm als das der Blätter. Infolge

[1]) Rutowski u. Semljanskaja, Riechstoffindustrie **1927**, 218; Chem. Zentralbl. **1928**, I. 267.

[2]) H. Thoms u. B. Molle, Arch. der Pharm. **242** (1904), 161; Arbeiten aus dem pharmazeut. Institut Berlin **1** (1903), 95.

[3]) Bull. Imp. Inst. **11** (1913), 430.

[4]) Morani, Annali di Chim. applic. **16** (1926), 21.

[5]) H. Matthes u. H. Sander, Arch. der Pharm. **246** (1908), 165.

seines Gehalts an Laurinsäure erstarrt es bisweilen bei Temperaturen, die oberhalb 0° liegen. $d_{15°}$ 0,915 bis 0,935. Der bei einem einzigen Öl bestimmte Drehungswinkel betrug —14°10′. Dasselbe Öl war unlöslich in 80%igem, löste sich aber in ½ und mehr Teilen 90%igen Alkohols klar auf.

Zusammensetzung[1]. In den untersten Fraktionen des Beerenöls sind dieselben Bestandteile[2] wie im Blätteröl enthalten, und zwar sehr wenig α-Pinen (Nitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°) und viel Cineol (Cineolhydrobromid). Das in dem Öl angenommene Lauren[3] hat sich als Gemisch dieser beiden Körper herausgestellt. Der um 250° siedende Teil vom spez. Gewicht 0,925 und α_D —7,2° ist nach der Formel $C_{15}H_{24}$ zusammengesetzt und demnach ein Sesquiterpen[4].

Ein weiterer Bestandteil des Lorbeerbeerenöls, der sich je nach der Destillationsdauer mehr oder weniger reichlich vorfinden wird, ist die Laurinsäure. Sie wird durch Ausschütteln mit Lauge dem Öl entzogen und schmilzt im reinen Zustande bei 43°[5]. Außer diesen Körpern enthält das Lorbeerbeerenöl Ketone und alkoholartige Substanzen, die mit Natrium feste Verbindungen eingehen. Aus diesen durch Wasser in Freiheit gesetzt, bilden sie ein zähflüssiges bei 20 mm Druck zwischen 71 und 184° übergehendes Öl.

Die Behauptung Gladstones[6], daß Eugenol im ätherischen Öl der Lorbeeren enthalten sei, ist durch die Untersuchungen von Blas und Müller nicht bestätigt worden. Obwohl Gladstone sein Öl als Bayöl aus den Beeren von *Laurus nobilis* bezeichnet, so ist doch nicht ausgeschlossen, ja sogar wahrscheinlich, daß er wirkliches, zum größten Teil aus Eugenol bestehendes Bayöl in Händen hatte[7].

[1]) Die ersten Untersuchungen wurden von Bonastre (Journ. de Pharm. **10** [1824], 36 und **11** [1825], 3; Repert. f. d. Pharm. I, **17** [1824], 190) und von Brandes (Arch. der Pharm. **72** [1840], 160) ausgeführt.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **252** (1889), 97. — J. W. Brühl u. F. Müller, Berl. Berichte **25** (1892), 547.

[3]) Brühl, Berl. Berichte **21** (1888), 157.

[4]) C. Blas, Liebigs Annalen **134** (1865), 1.

[5]) Brühl u. Müller, *loc. cit.*

[6]) Journ. chem. Soc. II. **2** (1864), 1; Jahresb. f. Chem. **1863**, 545.

[7]) Daß in England die Verwechslung der Bezeichnungen von Bayöl und Lorbeeröl ziemlich häufig ist, geht aus einer Abhandlung von Ashton (Chemist and Druggist, 2. Juli 1892) hervor.

427. Öl von Ravensara aromatica.

Auf den Hochebenen Madagaskars wächst die Lauracee *Ravensara aromatica* J. F. Gmel., ein stattlicher Baum, über dessen Öl Ferraud und Bonnafous[1]) berichten. Das Holz liefert keine flüchtigen Produkte, die Blätter aber enthalten ziemlich viel ätherisches, nach Campher und Eucalyptus riechendes Öl[2]), das zum größten Teil zwischen 170 und 175° siedet. Nur eine geringe Menge geht bis 270° über. Durch wiederholte Destillation ließ sich ein Anteil gewinnen, der nach dem Stehen über Natrium eine Fraktion vom Sdp. 171 bis 172° lieferte: $d_{15°}$ 0,8809, $n_{D22°}$ 1,4616. Wie aus der Elementaranalyse hervorging, besteht diese Fraktion aus Terpenen und sauerstoffhaltigen Verbindungen.

428. Machilusöl.

Unter der Bezeichnung Machilusöl haben Schimmel & Co.[3]) aus Japan eine kleine Menge eines Öls erhalten, das eine feste, gelbliche Masse darstellte und sowohl in dieser Hinsicht als auch in Farbe und Geruch an Guajakholzöl erinnerte, wenn es sich auch im Aroma nicht entfernt mit diesem messen kann. Es schmolz erst bei 58° zu einer gelblichen Flüssigkeit.

Von sonstigen Eigenschaften wurden beobachtet: $d_{60°}$ 0,9482, $[\alpha]_D + 27° 50'$ (in 10%iger alkoholischer Lösung), S. Z. 1,2, E. Z. 5,4, E. Z. nach Actlg. 155,5, löslich in 3 Volumen u. m. 70%igen Alkohols. Durch geeignete Behandlung mit Aceton war es möglich, den die Hauptmenge des Öls bildenden kristallinischen Bestandteil zu isolieren. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 60%igem Alkohol wurde er in weißen, seidenglänzenden, verfilzten Nadeln erhalten, die bei 82° schmolzen. Die in 10%iger alkoholischer Lösung bestimmte spezifische Drehung betrug $[\alpha]_D + 38° 26'$. Beim Erhitzen mit konzentrierter Ameisensäure trat Wasserabspaltung ein. Offenbar hat man es hier mit einem Sesquiterpenalkohol zu tun.

---

[1]) Bull. Sciences pharmacol. **20** (1913), 403.

[2]) Die Ausbeute ist nicht angegeben.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 101.

Wohl zweifellos identisch mit diesem Öl ist das von Seisi Takagi[1]) aus Holzspänen der in Formosa einheimischen Lauracee *Machilus Kusanoi* Hayata erhaltene Destillat, ein hellgelbes, dickes Öl mit folgenden Konstanten: $d_{4°}^{27°}$ 0,9815, $[\alpha]_{D27°} + 18,20°$, S. Z. 0, V. Z. 0, V. Z. nach Actlg. 50,21. 120 g dieses Öls gaben bei fraktionierter Destillation unter 5 mm Druck bei 125 bis 140° 6 g Öl, bei 140 bis 149° 42 g, bei 149 bis 159° 25 g und bei 156 bis 170° 9 g einer kristallinisch erstarrenden Substanz und bei 170 bis 185° 10 g dickes Öl. Durch wiederholte Kristallisation der Fraktionen 2 bis 4 wurde die Verbindung $C_{15}H_{26}O$ (Machilol; Smp. 79 bis 80°; Sdp. 160° [14 mm]; $[\alpha]_{D25°} + 42,87°$) gewonnen. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird Machilol nur unvollständig acetyliert, mit Phenylisocyanat entsteht kein Urethan, nach Schotten-Baumann erfolgt keine Benzoylierung.

Über Eigenschaften und Konstitution des Machilols s. Bd. I, S. 493. Das durch Wasserabspaltung aus dem Alkohol entstehende Machilen ist ebenda, S. 391 beschrieben.

429. Yama-nikkeirindenöl.

Ein von Schimmel & Co.[2]) aus der aus Japan stammenden Yama-nikkeirinde (Wild Cinnamon bark; *Lauraceae*) gewonnenes ätherisches Öl hatte folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,9245, $\alpha_D + 8°34'$, $n_{D20°}$ 1,47779, S. Z. 0,6, E. Z. 14,8, lösl. in 1 und mehr Vol. 80 %igen Alkohols. Die Ausbeute betrug 1,77 bis 2,1 %.

Das hellgelbe Öl roch stark nach Campher mit etwas ingwerartigem Beigeruch. Der größere Teil des Öls destillierte von 75 bis 95° (6 mm) und erstarrte in der Kälte zu einem Campherbrei, aus welchem der Campher abgesaugt und durch Sublimation gereinigt wurde; Smp. 175°. Mit Semicarbazid lieferte der Campher ein Semicarbazon vom Smp. 236°, dessen 25 %ige Lösung in Chloroform schwache optische Drehung zeigte, — 0°10' bei 20 mm Rohrlänge. Der beim Beginn der Destillation von 40 bis 75° (6 mm) siedende Anteil des Öls scheint, nach dem Geruch zu urteilen, Terpene und Cymol zu enthalten.

[1]) Journ. pharm. Soc. Japan **1921**, Nr. 473 (II. Mitteilung). Die erste Mitteilung oder deren Referat war nicht zugänglich.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 56.

430. Parthenoxylonöl.

Aus den Blättern einer von Borneo stammenden, unbekannten *Parthenoxylon*-Art *(Lauraceae)* ist in Buitenzorg[1]) ein flüchtiges Öl gewonnen worden von folgenden Eigenschaften: $d_{26°}$ 0,893, α_D —17°4′. Das Öl enthielt Cineol (Cineoljodol, Smp. 110°).

431. Guayana-Sandelholzöl.

Aus einer Partie Sandelholz aus Guayana, über dessen botanische Abstammung nichts Näheres zu ermitteln war, haben P. Jeancard und C. Satie[2]) mehrere Öle destilliert, deren Konstanten sich innerhalb folgender Grenzen bewegten: $d_{15°}$ 0,9630 bis 1,0122, α +0°30′ bis —6°, V. Z. 13 bis 65, E. Z. nach Actlg. 65 bis 117, lösl. in 1,5 bis 12 Vol. 75%igen und in 0,8 bis 1,1 Vol. 80%igen Alkohols. Die Öle enthielten 59 bis 80% einer Fraktion vom Sdp. 155 bis 160° (20 mm) ($d_{26°}$ 1,024 bis 1,037; α —4°20′ bis —6°; löslich in 1,8 Vol. 70%igen Alkohols).

Die Eigenschaften des Öls sind von der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials in hohem Maße abhängig, deshalb wurden aus Zweigen (I), aus Stammholz (II) und aus Stücken ohne Rinde (III) Öle dargestellt, deren Konstanten hier tabellarisch wiedergegeben sind.

	I	II	III
$d_{15°}$	0,9665	0,9806	0,9968
α	—6°16′	0	+0°30′
Löslichkeit in 85%igem Alkohol	0,4	0,4	0,3
„ „ 80% „ „	1	1	0,9
„ „ 75% „ „	1,7	10,8	20
V. Z.	44,1	46,9	13,3
E. Z. nach Actlg.	92,4	96,6	65,8
Gehalt an Fraktion v. Sdp. 155 bis 160° (20 mm)	44%	51,4%	49,8%
Gehalt an Fraktion v. Sdp. 160 bis 165° (20 mm)	9,4%	12,6%	24%

Die Fraktion vom Sdp. 155 bis 160° (20 mm) enthielt einen Bestandteil vom Sdp. 155 bis 159° (20 mm); ($d_{28°}$ 1,0378; α —6°;

[1]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1911**, 48.

[2]) Perfum. and Essent. Oil Record **2** (1911), 79.

lösl. in 1,6 Vol. 70%igen, in 2,7 Vol. 65%igen und in 6,5 Vol. 60%igen Alkohols), den Jeancard und Satie Maroniol nennen, und der wahrscheinlich ein tertiärer Alkohol ist. Auf die gewöhnliche Weise läßt sich der Alkohol nicht acetylieren; beim Erhitzen mit Acetanhydrid in Xylollösung wurde nach einer Stunde eine Verseifungszahl von 147, nach drei Stunden eine solche von 168 und nach fünf Stunden eine solche von 189 beobachtet.

Im Jahre 1910 haben Schimmel & Co.[1]) ebenfalls Guayana-Sandelholzöl destilliert. Wie Dr. Gießler, Kustos am botanischen Institut der Universität Leipzig, festgestellt hatte, gehörte das Holz zur Familie der *Lauraceae* und stammte wahrscheinlich von drei Arten der Gattung *Acrodiclidium* oder *Ocotea*. Die Konstanten der Öle waren folgende:

	I	II	III
Ausbeute	3,28 %	2,48 %	4,14 %
$d_{15°}$	1,0036	0,9570	0,9990
α_D	—4°26′	—0°46′	—0°44′
S. Z.	1,9	3,7	0,9
E. Z.	10,6	68,8	2,4
E. Z. nach Actlg.	72,9	113,3	54,1
Lösl. in 80 % igem Alkohol	1 Vol. u. m.	2 Vol. u. m.	1 Vol. u. m.

Familie: HERNANDIACEAE.

432. Hazamalangaöl.

Schimmel & Co.[2]) hatten im Jahre 1910 aus Madagaskar ein als „Faux camphrier" bezeichnetes Holz erhalten, das bei der Destillation 2 % ätherisches Öl lieferte. Es enthielt 75 % eines Aldehyds, der die rechtsdrehende Form des Perillaaldehyds (siehe Bd. I, S. 541) darstellte. Versuche, die botanische Abstammung des Holzes festzustellen, waren zunächst ohne Erfolg. Später gingen der Firma noch von andern Seiten Proben dieses Holzes zu. Im einen Falle führten sie die Bezeichnung „Bois de Cass", in andern „Hazamalangaholz". Als Heimat

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 80.
[2]) Ebenda Oktober **1910**, 136.

war auch hier Madagaskar angegeben, wo es als termitensicheres Baumaterial Verwendung findet. Als es dann gelang, weitere Pflanzenteile zu erhalten, ermittelte Dr. Gießler, Kustos am Botanischen Institut der Universität Leipzig, als Stammpflanze die zur Familie der *Hernandiaceae* gehörige *Hernandia peltata* Meissn.

Eigenschaften[1]. Vier Stammholzproben lieferten zwischen 1,03 und 2,06 % Öl von folgender Beschaffenheit: d_{15° 0,958 bis 0,963, $\alpha_D + 83°45'$ bis $+ 104°12'$, n_{D20° 1,49695 bis 1,50111, löslich in 2,5 bis 4 Vol. u. m. 70%igen Alkohols, in einem Falle mit geringer Opalescenz. Mit Natriumbisulfit reagierten die Aldehyde bei diesen und den übrigen Ölen nicht quantitativ, wohl aber mit neutralem Sulfit; auf diese Weise wurden zwischen 75 und 80 % Aldehyde ermittelt. Die an einem Öl bestimmte Säurezahl betrug 4,4, die Esterzahl 47,1.

Wurzelholz gab 0,5 % Öl von den Eigenschaften: d_{15° 0,9667, $\alpha_D + 126°15'$, n_{D20° 1,50383, Aldehydgehalt (Sulfitmethode) 92,5 %, löslich in 2,5 Vol. u. m. 70%igen Alkohols.

Das aus den ganzen Früchten erhaltene Destillat (Ausbeute 0,5 %) verhielt sich folgendermaßen: d_{15° 0,9528, $\alpha_D + 50°16'$, n_{D20° 1,49554, Aldehydgehalt (Sulfitmethode) 49 %. Es löste sich erst in 0,3 Vol. u. m. 90%igen Alkohols, von 80%igem Alkohol genügten noch nicht 10 Vol. zur Lösung.

Wesentlich mehr Öl enthielten die mandelartigen Kerne, nämlich 1,38 %. d_{15° 1,0044; $\alpha_D + 87°$; n_{D20° 1,50614; S. Z. 7,3; E. Z. 110,4; nicht völlig löslich in 10 Vol. 70%igen Alkohols; löslich in 0,5 Vol. 80%igen Alkohols, bei mehr Opalescenz. Der Aldehydgehalt war auch hier hoch, wurde aber aus Mangel an Material nicht bestimmt.

Alle diese Öle waren blaß- bis dunkelgelb und rochen mit Ausnahme des aus den ganzen Früchten erhaltenen Destillats charakteristisch nach Perillaaldehyd.

Zusammensetzung. F. W. Semmler und B. Zaar[2], denen das Öl aus dem Holz von Schimmel & Co. zur Verfügung gestellt war, haben gefunden, daß der im Öl enthaltene Aldehyd

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 54.

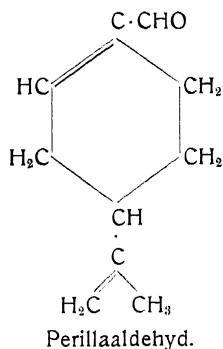
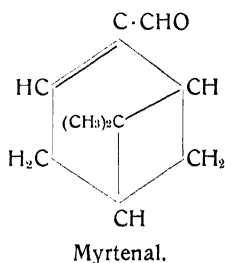
[2]) Berl. Berichte **44** (1911), 815.

mit d-Perillaaldehyd identisch ist. Dies ging aus der Umwandlung in d-Limonen, sowie aus der Bildung des Oxims und der Perillasäure hervor. Der mit Natriumbisulfit isolierte d-Perillaaldehyd zeigte die Eigenschaften: Sdp. 99 bis 104° (9 mm), $d_{18°}$ 0,965, $[\alpha]_D + 135,6°$, n_D 1,50803.

Neben dem d-Perillaaldehyd enthält das Öl Myrtenal, einen Aldehyd, den F. W. Semmler und K. Bartelt[1]) durch Oxydation des Myrtenols dargestellt hatten, über dessen Vorkommen in einem ätherischen Öle aber bis dahin noch nichts bekannt war. Zur Isolierung des Myrtenals wurde das Öl mit neutralem Natriumsulfit geschüttelt. Aus der alkalisch gemachten Sulfitlösung wurde der Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben, wobei der Perillaaldehyd in Lösung bleibt. Das gereinigte Myrtenal hatte die Eigenschaften: Sdp. 89 bis 92° (11 mm), $d_{20°}$ 0,9859, $[\alpha]_D + 13,6°$, n_D 1,50618. Das Semicarbazon schmolz bei 230°. Aus dem Myrtenaloxim (Sdp. 125 bis 128° bei 9 mm; $d_{21°}$ 1,0292; $[\alpha]_D + 42°$; n_D 1,53803) stellten die Autoren das Myrtenalnitril dar, das bei der Verseifung Myrtensäure lieferte: Smp. 54°, Sdp. 149 bis 152° (9 mm), $d_{22°}$ 1,0712, n_D 1,50618.

C·CHO
HC CH
$(CH_3)_2C$
H_2C CH_2
CH

Myrtenal.

C·CHO
HC CH_2
H_2C CH_2
CH
C
H_2C CH_3

Perillaaldehyd.

Das gemeinschaftliche Vorkommen des Perillaaldehyds und des Myrtenals in dem falschen Campherholzöl ist sehr interessant, da die beiden Aldehyde zueinander im selben Verhältnis stehen, wie Pinen zu Limonen.

Weitere Bestandteile des Öls sind: Cineol (Resorcinverbindung) und d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 103 bis 104°).

[1]) Berl. Berichte 44 (1911), 815.

Familie: PAPAVERACEAE.

433. Schöllkrautöl.

Aus trockenem Schöllkraut, *Chelidonium majus* L., erhielt H. Haensel[1]) bei der Destillation mit Wasserdampf 0,013 % eines braunen, angenehm riechenden Öls, das in der Kälte erstarrte und sich in 45 T. 90 %igen Spiritus auflöste. $d_{40°}$ 0,9374.

Familie: CRUCIFERAE.

Die aus Cruciferen gewonnenen ätherischen Öle sind durchgehends nicht als solche in den Pflanzenteilen fertig gebildet vorhanden. Sie entstehen erst durch einen Gärungsprozeß, bei dem die Glucoside durch ein in denselben Organen anwesendes Ferment gespalten werden, und zwar in Traubenzucker (Glucose) und Senföle, die als Ester der Isothiocyansäure (siehe unter Senföl S. 763) anzusehen sind. Der Sitz der Senfölglucoside befindet sich nach L. Guignard[2]) in den parenchymatischen Geweben, besonders in der Rinde, sowie im Embryo der Samen. Das Ferment, meist Myrosin (Myrosinase), ist in besondern „Myrosinzellen" abgelagert, die über alle Gewebe, auch über die Samenschalen verteilt sind. Ob bei allen Cruciferen dasselbe Ferment vorkommt, ist nicht nachgewiesen; jedenfalls vermögen die in Cruciferen enthaltenen Fermente die Glucoside dieser Familie zu spalten.

Die Wirkung dieser Fermente oder Enzyme ist nach Th. Bokorny[3]) an eine bestimmte Temperatur gebunden; 75° heißes Wasser tötet das Myrosin in einer Viertelstunde, was bei der Darstellung der ätherischen Öle wohl zu beachten ist. Außerdem werden die Enzyme durch gewisse Substanzen, wie Formaldehyd, 1 %ige Schwefelsäure, 0,1 %ige Lösung von Sublimat oder Silbernitrat unwirksam gemacht. An Stelle des zerstörten Ferments der eigenen Pflanze kann man das wasserlösliche

[1]) Apotheker-Ztg. **23** (1908), 279. — Chem. Zentralbl. **1908**, II. 1837.
[2]) Compt. rend. **111** (1890), 249.
[3]) Chem.-Ztg. **24** (1900), 771, 817, 832.

Ferment des zerkleinerten weißen Senfs benutzen, um die Glucosidspaltung hervorzurufen.

Die Senfölglucoside sind als solche noch nicht alle im reinen Zustande isoliert worden; in manchen Fällen hat man aus der Beschaffenheit des Endprodukts auf die Art des Glucosids geschlossen.

Am längsten bekannt und am besten untersucht ist das Sinigrin, das Glucosid des schwarzen Senfs. Es kommt außerdem vor in *Thlaspi arvense* L., *Cochlearia armoracia* L., *Alliaria officinalis* Andr., *Brassica rapa* L. und in den Samen des Blumenkohls *Brassica oleracea* L. var. *botrytis* L. subvar. *cauliflòra* DC. Glucotropaeolin (spaltbar in Benzylsenföl) findet sich in *Lepidium sativum* L. und dem zur Familie der *Tropaeolaceae* gehörigen *Tropaeolum majus* L. Glucocochlearin (sek. Butylsenföl liefernd) enthalten *Cochlearia officinalis* L. und *Cardamine amara* L. Gluconasturtiin (Phenyläthylsenföl abspaltend) findet sich in *Nasturtium officinale* R. Br., in *Barbaraea praecox,* in *Brassica rapa* var. *rapifera* Metzg. und wahrscheinlich auch in *Reseda odorata* (Familie der *Resedaceae*). Das Glucosid von *Brassica napus* L. hat man Gluconapin (gibt Crotonylsenföl) genannt. Senfölartige Verbindungen, die jedenfalls auch auf Glucoside zurückzuführen sind, liefern *Iberis amara* L., *Sisymbrium officinale* Scop., *Matthiola annua* R. Br. und andere[1]). *Capsella bursa pastoris* Mönch. gab bei der Destillation mit Wasserdampf kein Senföl, wohl aber eine schwefelhaltige Mercaptanverbindung[2]).

Der Gehalt verschiedener Cruciferensamen an flüchtigem Öl ist von C. Grimme[3]) ermittelt worden. Die Bestimmung erfolgte nach der Vorschrift des D. A. B. 5. für die Feststellung des Gehaltes an Senföl der schwarzen Senfsamen. Die erhaltenen Zahlen geben nur den scheinbaren Gehalt an Allylsenföl an.

---

[1]) Vgl. das Kapitel „Die Senföle" in F. Czapek, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Jena, 1921, III. Bd., S. 183. — H. ter Meulen, Recueil trav. chim. des P.-B. **19** (1900), 33 und **24** (1905), 444. — A. Oliva, Vergleichende anatomische und entwicklungsgeschichtliche Untersuchungen über die Cruciferensamen. Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. **43** (1905), 1001, 1033, 1073, 1109, 1114, 1169, 1197, 1225, 1253, 1281, 1309, 1343.

[2]) Blanksma, Pharm. Weekbl. **51** (1914), 1383; Chem. Zentralbl. **1915**, I. 262.

[3]) Pharm. Zentralh. **53** (1912), 733. — Pharm. Ztg. **57** (1912), 520.

Welche Art von Senföl in den einzelnen Samen enthalten ist, bedarf erst noch der Feststellung.

Namen	Senföl im Preßrückstand %	Senföl im Samen %
Brassica oleracea acephala vulgaris	0,119	0,079
" " " *quercifolia*	0,079	0,051
" " " *crispa*	0,159	0,103
" " *gemmifera*	0,198	0,144
" " *sabauda*	0,178	0,129
" " *capitata alba*	0,357	0,258
" " " *rubra*	0,357	0,259
" " *gongylides*	0,198	0,142
" " *botrytis*	0,159	0,104
" " *asparagoides*	0,178	0,119
" *rapa oleifera annua*	0,119	0,085
" " " *hiemalis*	0,159	0,093
" " *rapifera*	0,252	0,166
" " *teltoviensis*	0,198	0,132
" *napus oleifera annua*	0,156	0,097
" " " *hiemalis*	0,119	0,071
" " " *flora alba*	0,099	0,056
" " *rapifera* (Erdkohlrabi)	0,099	0,062
" " " (Wruke)	0,020	0,012
Raphanus sativus albus	0,263	0,164
" " *niger*	0,179	0,108
" " *radiola*	0,159	0,106
" " *oleiferus*	0,199	0,133

Bei der Suche nach dem Vorkommen andrer Sulfonsenföle in der Cruciferen-Familie gelang es W. Schneider u. W. Lohmann[1]) die Anwesenheit von Allylsenföl und Myrosin auch in Blumenkohlsamen (*Brassica oleracea* var. *botrytis* L.) festzustellen. Ein Zusatz von zermahlenem Blumenkohlsamen macht aus schwarzem Senfmehl, in dem das Myrosin vorher abgetötet ist, Allylsenföl frei. Allerdings ist die Wirkung sehr schwach.

Senföl ist auch in verschiedenen Rübenarten enthalten. A. Heiduschka und C. Pyriki[2]) destillierten die zerriebenen Cruciferenwurzeln einmal sofort und einmal nach 15 Stunden

[1]) Berl. Berichte **45** (1912), 2955.

[2]) Arch. der Pharm. **264** (1926), 696.

mit Wasserdampf, fingen das Destillat in Alkohol auf und bestimmten in diesem das Senföl. Es wurden erhalten an Senföl aus je 100 g Stoppelrüben von *Brassica rapa esculenta* Koch 0,0062 bis 0,0081 g, aus Kohlrüben von *Brassica napus esculenta* DC. 0,0022 bis 0,0076 g, aus Meerrettich von *Cochlearia armoracia* L. 0,125 bis 0,340 g, aus Schwarzrettich von *Raphanus sativus* L., var. *niger* DC. 0,0183 bis 0,0249, aus Bierrettich von *Raphanus sativus* L., var. *albus* DC. 0,123 bis 0,221 g.

A. Pietschmann[1]) stellte nach einem weiter unten beschriebenen Verfahren die Gegenwart von Senfölen in folgenden Pflanzen, die zum großen Teil schon als senfölhaltig bekannt sind, fest: In den Wurzeln, Blättern, Stengeln und Samen von *Alliaria officinalis* Andrz., *Reseda luteola* L., *Reseda lutea* L., in den Wurzeln, Blättern und Stengeln von *Cardaminum nasturtium* Moench, *Armoracia lapathifolia* Cilib., *Cardamine amara* L., *Cardamine pratensis* L., *Tropaeolum majus* L., *Petiveria alliacea* L., in den Blättern und Stengeln von *Lepidium sativum* L., *Lepidium draba* L., in den Wurzeln von *Isatis tinctoria* L., in den Blättern von *Sinapis arvensis* L., in den Samen von *Thlaspi arvense* L. und von *Brassica nigra* Koch.

Den Nachweis von Senföl im Destillat Senföl führender Pflanzen erbringt Pietschmann[1]) auf mikrochemischem Wege mit Hilfe der Allylthioharnstoff- und der Phenylhydrazinreaktion.

Die Menge der zur Destillation erforderlichen Pflanzensubstanz schwankt je nach dem vorhandenen Senfölgehalt zwischen 0,5 g (bei Samen) und 30 bis 40 g (bei Stengeln und Blättern). Ein kleiner Teil des Destillats wird sofort für die Phenylhydrazinreaktion verwendet, der größere Teil mit der halben Menge konzentrierter Ammoniakflüssigkeit versetzt und etwa 12 Stunden in gut verschlossenem Gefäß aufbewahrt. Dann wird der mit Ammoniak behandelte Teil bis auf einen kleinen Rest eingeengt. 1 bis 2 auf einen Objektträger gebrachte Tropfen der konzentrierten Flüssigkeit läßt man bei normaler oder ein wenig erhöhter Temperatur verdunsten. Es entstehen verschieden geformte Kristallprodukte, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Glycerin, vor allem aber durch die Silbernitratreaktion (0,3 %ige Silbernitratlösung mit 5 Tropfen verdünnter Salpetersäure auf 20 ccm Reagens gibt auf dem Objektträger mit einem Körnchen Thiosinamin feine lange, oft büschelförmig angeordnete Nadelformen) und die Platin- und Goldchloridreaktion als Thiosinamin identifiziert werden. — Zur Ausführung der Phenylhydrazinreaktion wird ein Tropfen des Destillats mit einem Tropfen reinem Phenylhydrazin auf dem Objektträger vermengt und in dünner Schicht

[1]) Mikrochemie 2 (1924), 33.

aufgetragen. Falls sich Phenylhydrazinkristalle ausscheiden, erwärmt man vorsichtig bis zum Schmelzen. Dann legt man die Präparate, ohne ein Deckglas aufzulegen, beiseite. Je nach der Konzentration der Senföllösung entstehen nach 12 bis 24 Stunden Kristalle. Stark verdünnte Lösungen — ein Tropfen einer 0,00002 %igen Senföllösung gibt noch deutliche Kristalle — liefern feine, dünne Kurznadeln. Mit zunehmender Konzentration entstehen längere, manchmal verzweigte Nadeln und als besonders kennzeichnende Formen längere, sechsseitige, zugespitzte, farblose, unter dem Mikroskop weiß erscheinende Plättchen, die sich hell von der braunen Phenylhydrazinmasse abheben. Die Kristalle lösen sich leicht in Wasser, Glycerin, Lauge, Chloralhydrat, Benzol usw. Unlöslich sind sie nur in kaltem wie in heißem Alkohol. Mitunter zerfallen die Nadeln beim Auswaschen mit 96 %igem Alkohol in kleine, meist quadratische Plättchen.

Versuche, die Senföle mikrochemisch im Gewebe direkt zu identifizieren, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis.

434. Kressenöl.

Kressenöl ist zuerst im Jahre 1846 von F. Pless[1]) dargestellt worden. Er konstatierte, daß das Kraut und die Samen von *Lepidium ruderale* L., sowie die Samen von *Lepidium sativum* L. und *Lepidium campestre* R. Br. bei der Destillation schwefelhaltige, in Wasser untersinkende Öle liefern. Er glaubte, daß im Kraut das Öl fertig gebildet sei, daß es aus dem Samen aber erst durch die Einwirkung des Wassers entstehe. Aus dem Kraute werden, je nachdem man es zerkleinert oder unzerkleinert anwendet, ganz verschiedene Öle erhalten.

Von A. W. Hofmann[2]), der die erste wissenschaftliche Untersuchung ausführte, wurde das (nicht zerkleinerte!) Kraut von *Lepidium sativum* L. (Gartenkresse) unmittelbar nach dem Abblühen in einem Holzbottich[3]) mit Wasserdampf destilliert. Da das gesamte Öl im Destillationswasser gelöst war, so wurde es diesem durch Ausschütteln mit Benzol entzogen. Die Ausbeute betrug 0,115 %. Das hellgelbe Rohöl wurde bei der Rektifikation farblos. Drei Viertel des Öls siedeten bei 231,5°, dem Siedepunkt des Phenylessigsäurenitrils oder Benzylcyanids, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$. Die Identität des Öls mit diesem Körper wurde

[1]) Liebigs Annalen 58 (1846), 39.

[2]) Berl. Berichte 7 (1874), 1293.

[3]) Bei der Destillation dieser und ähnlicher schwefelhaltiger Öle sind kupferne Gefäße zu vermeiden, da sonst eine teilweise Zersetzung unter Bildung von Schwefelkupfer stattfindet.

durch die Überführung in die bei 77° schmelzende Phenylessigsäure und durch die Analyse des Silbersalzes dieser Säure bewiesen. Die ersten Fraktionen des Öls enthielten eine kleine Menge einer schwefelhaltigen Verbindung von nicht ermittelter Zusammensetzung.

Der Umstand, daß das Kressenkraut beim Zerreiben einen ausgesprochenen Senfölgeruch von sich gibt, macht es nach J. Gadamer[1]) wahrscheinlich, daß sich die Untersuchung von A. W. Hofmann nicht auf das eigentliche Öl der Kresse bezieht, sondern auf ein Zersetzungsprodukt, genau so, wie es bei dem Öl von *Tropaeolum majus* der Fall ist. Wird das Kressenkraut vor der Destillation nicht auf das sorgfältigste zerkleinert, so kann das in ihm enthaltene Ferment nicht zu dem in andern Zellen abgelagerten Glucosid gelangen, sondern wird vorher durch die Hitze abgetötet und kann die Spaltung in Benzylsenföl und Traubenzucker nicht herbeiführen. Es findet vielmehr eine direkte Einwirkung des heißen Wassers auf das Glucosid, dessen Zuckerkomponente Traubenzucker[2]) ist, statt, unter Bildung des von Hofmann gefundenen Benzylcyanids[3]).

Die Samen der Gartenkresse enthalten augenscheinlich denselben Körper, der die Veranlassung zur Bildung des Öls des Krautes gibt. Unterwirft man, wie Gadamer[4]) gezeigt hat, den gemahlenen Samen nach mehrstündigem Stehen mit Wasser und etwas weißem Senfsamen der Destillation mit Wasserdampf, so scheidet sich in dem Destillat ein schwach gelblich gefärbtes Öl ab, das sich im Geruch nicht von dem aus Benzylsenföl bestehenden Öl der Kapuzinerkresse (von *Tropaeolum majus*) unterscheidet. Beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak scheiden sich die

[1]) Arch. der Pharm. **237** (1899), 508.

[2]) W. Schneider, Chem.-Ztg. **37** (1913), 1169.

[3]) H. ter Meulen (Recueil trav. chim. des P.-B. **19** [1900], 42) ist der Ansicht, daß bei A. W. Hofmann nicht die mangelnde Zerkleinerung, wie Gadamer annimmt, sondern die, durch die größere in Arbeit genommene Krautmenge bedingte längere Destillationsdauer Schuld an dem anormalen Destillationsergebnis gewesen sei. Nun braucht die Verarbeitung eines größeren Quantums nicht längere Zeit zu beanspruchen als die eines kleineren, wenn nur die Größenverhältnisse der Apparate und die Dampfmenge entsprechend sind. Die Destillation dauert aber, wenn nicht zerkleinert wird viel länger, und so kommen beide Auffassungen praktisch auf dasselbe hinaus.

[4]) *Loc. cit.* 508.

bei 162° schmelzenden Kristalle des Benzylsulfoharnstoffs ab. Das Kressensamenöl besteht demnach zum Teil aus Benzylsenföl, das seine Entstehung einem Glucosid, dem Glucotropaeolin[1]), verdankt, das durch das im weißen Senfsamen enthaltene Ferment Myrosin gespalten wird. Wegen seiner geringen Kristallisationsfähigkeit konnte das Glucotropaeolin aus dem Kressensamen bisher nicht isoliert werden.

Frisches Kraut von *Lepidium latifolium* L.[2]) liefert bei der Destillation ein in Wasser untersinkendes, schwefelhaltiges Öl.

435. Öl von Thlaspi arvense.

Nach F. Pless[3]) erhält man ein Öl, wenn man Kraut oder Samen von *Thlaspi arvense* L., mit kaltem Wasser übergießt und nach einiger Zeit destilliert. Es ist farblos, von eigentümlichem, durchdringendem Geruch und lauchartigem Geschmack, zugleich an Knoblauch und Senföl erinnernd.

Sättigt man das Öl mit Ammoniak und destilliert mit Wasser ab, so bleibt im Rückstand Thiosinamin (Smp. 72°) zurück.

Das Destillat gab mit Platinchlorid dieselbe Doppelverbindung, die T. Wertheim[4]) aus dem Knoblauchöl erhalten hatte, weshalb Pless diesen Anteil für Knoblauchöl oder Allylsulfid erklärte.

Da nun Semmler[5]) gezeigt hat, daß die Angaben Wertheims irrtümlich sind, und daß Knoblauchöl aus einer ganzen Anzahl verschiedener Sulfide besteht, unter denen sich aber Allylsulfid nicht befindet, so ist auch das Vorkommen dieses Körpers im Öl von *Thlaspi arvense* höchst unwahrscheinlich.

Die Bildung von Thiosinamin muß als Beweis für die Anwesenheit von Allylsenföl angesehen werden.

436. Löffelkrautöl.

Oleum Cochleariae. — Essence de Cochléaria. — Oil of Spoonwort.

Herkunft. Das Löffelkraut, *Cochlearia officinalis* L., gedeiht wild in der Nähe der Meeresgestade der nördlichen Kontinente

---

[1]) Vgl. Kapuzinerkressenöl.

[2]) Steudel, *Dissert. de Acredine nonnull. Vegetabil.* Tübingen 1805.

[3]) Liebigs Annalen 58 (1846), 36.

[4]) Ebenda 51 (1844), 298.

[5]) Arch. der Pharm. **230** (1892), 434.

und auf einzelnen Höhengebieten der mitteleuropäischen Alpen, wird aber als Nutzpflanze vielfach mit Erfolg[1]) kultiviert.

Gewinnung. Zur Erzielung guter Ausbeuten ist es unbedingt notwendig, vor der Destillation das Kraut auf das sorgfältigste zu zerkleinern und mit Wasser angerührt über Nacht stehen zu lassen, damit das zu spaltende Glucosid mit dem in andern Zellen abgelagerten Ferment in innige Berührung kommt[2]). Man kann sowohl trocknes wie frisches Kraut verwenden; im ersteren Falle muß man etwas zerkleinerten, weißen Senf zusetzen, weil beim Trocknen das im Kraut enthaltene Ferment unwirksam wird. Bei frischem Kraut ist ein solcher Zusatz nicht erforderlich, weil, wie Schimmel & Co.[3]) gezeigt haben, durch ihn eine Vermehrung der Ausbeute nicht erreicht wird. Die Ausbeute aus trocknem Kraut beträgt 0,175[3]) bis 0,305 %[2]) (auf frisches Kraut berechnet entspricht dies 0,0173 und 0,030 %), aus nicht blühendem, frischem 0,03 bis 0,04, aus blühendem, frischem Kraut bis 0,048 %.

T. A. van Pienbroek und J. Pinkhof[4]) erhielten aus vorher zerquetschtem (frischem?) Kraut nur etwa 0,007 % Öl. J. J. Blanksma[5]) destillierte mit Wasser behandeltes, fein gepulvertes Löffelkraut mit Wasserdampf und erhielt aus den Blüten 0,062 %, aus den Blättern 0,009 %, aus den Stielen 0,004 % und aus dem ganzen Kraut 0,0305 % d-sek.-Butylsenföl.

Auch aus den Samen kann nach Zusatz von weißem Senf bei der Destillation ein Öl gewonnen werden, das in seiner Zusammensetzung mit dem Krautöl übereinstimmt[6]).

Eigenschaften. Öl von scharfem, senfölähnlichem, nicht unangenehmem Geruch. $d_{15°}$ 0,933 bis 0,959; $\alpha_D + 52$ bis $+ 70°$; löslich in 3 bis 10 Vol. 80 %igen Alkohols, zuweilen mit geringer Opalescenz, und in 1 Vol. 90 %igen Alkohols u. m. Gehalt an Butylsenföl 87 bis 98 % (die Bestimmungsmethode s. nächste S.).

[1]) E. Lücker, Apotheker-Ztg. **21** (1906), 1006. — E. Senft, Zeitschr. f. d. landwirtsch. Versuchswesen in Österreich **1914**, Heft 3/4.

[2]) J. Gadamer, Arch. der Pharm. **237** (1899), 92.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 31.

[4]) Pharm. Weekblad **51** (1914), 995.

[5]) Ebenda 1383; Chem. Zentralbl. **1915**, I. 262.

[6]) W. Urban, Arch. der Pharm. **241** (1903), 691.

Bei der Destillation gingen von 42,8 g über: von 150 bis 154° 6,3 g, von 154 bis 156° 12,2 g, von 156 bis 158° 10,0 g, von 158 bis 162° 12,0 g. Rückstand 2 g. Das spez. Gewicht dieser Fraktionen schwankte von 0,941 bis 0,943, der Drehungswinkel von + 51,41 bis + 62,78°[1]).

Zusammensetzung. Simon[2]) gibt als Siedepunkt des Öls 156 bis 159° an. Er fand, daß es Schwefel enthält und mit Ammoniak eine dem Thiosinamin ähnliche Verbindung liefert. O. Geiseler[3]) hielt das Öl für stickstofffrei und sauerstoffhaltig. Er betrachtete es als Oxysulfid des Allyls.

A. W. Hofmann[4]) ermittelte die Zusammensetzung des Löffelkrautöls. Bei der Destillation des zerstoßenen, mit Wasser zu einem Brei angerührten frischen Krautes wurden 0,034% eines von 158 bis 165° siedenden Öls erhalten. Das nach mehrmaligem Fraktionieren zwischen 161 und 163° Siedende gab bei der Analyse auf ein Butylsenföl stimmende Werte.

Durch Vergleichung des natürlichen Öls mit dem synthetischen Produkt stellte Hofmann fest, daß Löffelkrautöl mit dem Isosulfocyanat des sekundären Butylalkohols identisch ist. Das sekundäre Butylsenföl hat die Strukturformel $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3 \cdot CH_2}{>}CH \cdot N{:}C{:}S$. Es ist eine farblose Flüssigkeit (d_{12° 0,944; Sdp. 159,5°) von dem charakteristischen Geruch des Cochleariaöls.

Eigenschaften und Verbindungen des sekundären Butylsenföls sind im I. Band, S. 688 beschrieben.

Außer diesem Senföl enthält das Löffelkrautöl, wie Gadamer[1]) festgestellt hat, noch geringe Mengen andrer Bestandteile: während nämlich die beiden ersten, bis 156° übergehenden Fraktionen (s. unter Eigenschaften) nach der quantitativen Bestimmung reines Butylsenföl darstellen, ist den letzten Anteilen ein höhersiedender Körper beigemengt, der eine niedrigere Dichte und ein höheres Drehungsvermögen besitzt, nach Curaçaoschalen riecht und, wie Gadamer vermutet, aus Limonen besteht.

Nach Moreigne[5]) ist im Löffelkrautöl Raphanol enthalten.

---

[1]) Gadamer, *loc. cit.*

[2]) Poggend. Annalen 50 (1840), 377.

[3]) *De Cochlearia officinali ejusque oleo dissertatio.* Berol. 1857.

[4]) Berl. Berichte 2 (1869), 102; 7 (1874), 508.

[5]) Siehe unter Rettichöl S. 769.

Um Löffelkrautspiritus darzustellen, löst man 0,7 g natürliches Löffelkrautöl in einem Liter verdünntem Spiritus auf. Zur Gewinnung dieses Spiritus aus trocknem Kraut gibt Gadamer folgende Vorschrift: Vier Teile getrocknetes Löffelkraut[1]), ein Teil grobgestoßner weißer Senf, vierzig Teile Wasser, fünfzehn Teile Weingeist (90 %). Das kleingeschnittene Kraut wird mit dem weißen Senfmehl und Wasser 3 Stunden in einer gläsernen Retorte stehen gelassen und alsdann nach Zusatz des Spiritus destilliert, bis 20 Teile übergegangen sind.

Die Prüfung auf den Gehalt an Löffelkrautöl läßt Gadamer[2]) auf folgende Weise ausführen:

50 g Löffelkrautspiritus werden in einem Meßkolben von 100 ccm Inhalt mit 10 ccm 1/10-n-Silbernitratlösung und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit versetzt und wohlverschlossen 24 Stunden stehen gelassen. Nach dem Auffüllen zur Marke dürfen 50 ccm des klaren Filtrats, nach Zusatz von 4 ccm Salpetersäure und einigen Tropfen schwefelsaurer Eisenoxydlösung, nicht mehr als 2,5 ccm 1/10-n-Rhodanammonlösung bis zur eintretenden Rotfärbung verbrauchen.

Danach würden von dem in 50 g Löffelkrautspiritus enthaltenen Senföl zum mindesten 5 ccm 1/10-n-Silbernitratlösung in Schwefelsilber übergeführt werden müssen. Da nun nach der Gleichung:
$$C_4H_9NCS + 3NH_3 + 2AgNO_3 = Ag_2S + N:C \cdot NHC_4H_9(NH_4 \cdot NO_3)_2$$
einem Molekül Butylsenföl (= 115) zwei Moleküle Silbernitrat (= 340) entsprechen, wird 1 ccm 1/10-n-Silbernitrat (= 0,017 g $AgNO_3$) 0,00575 g Butylsenföl gleichwertig sein. 0,00575 g mit 5 multipliziert, wird also den Gehalt an Butylsenföl in 50 g Löffelkrautspiritus oder mit 10 multipliziert, direkt den Prozentgehalt ergeben müssen. Als Mindestgehalt wäre demnach 0,0575 % gefordert.

Auch aus Löffelkrautsamen kann man nach W. Urban[3]) Löffelkrautspiritus herstellen.

437. Öl von Cochlearia danica.

Aus dem Kraut von *Cochlearia danica* L. wurde von J. J. Blanksma[4]) 0,006 bis 0,007 % flüchtiges Öl gewonnen, das in der Hauptsache aus d-sek.-Butylsenföl bestand.

[1]) Über die Darstellung aus frischem Kraut vgl. E. Lücker, Apotheker-Ztg. **21** (1906), 1006.

[2]) *Loc. cit.* 107.

[3]) Arch. der Pharm. **241** (1903), 691.

[4]) Pharm. Weekblad **51** (1914), 1383; Chem. Zentralbl. **1915**, I. 262.

438. Meerrettichöl.

Das den scharfen Geschmack des Meerrettichs[1]), der Wurzel von *Cochlearia armoracia* L., bedingende Öl ist, wie durch die Versuche J. Gadamers[2]) höchst wahrscheinlich gemacht wurde, auf die Gegenwart von Sinigrin zurückzuführen, das beim Zerreiben der wasserreichen Wurzel durch ein anwesendes Ferment[3]) unter Abspaltung von Senföl zersetzt wird. Durch Destillation der Wurzel in gläsernen Gefäßen wird eine Ölausbeute von etwa 0,05 % erzielt.

Das rohe Öl ist hellgelb, von der Konsistenz des Zimtöls, das rektifizierte farblos. d 1,01. Der Geruch ist durchdringend, zu Tränen reizend und von dem des Senföls nicht zu unterscheiden. Wie dieses verursacht das Meerrettichöl, wenn es auf die Haut gebracht wird, heftiges Brennen und zieht Blasen.

Meerrettichöl ist schwefelhaltig. Auf Grund der Elementaranalysen des Öls selbst, wie der daraus hergestellten Thiosinaminverbindung schließt Hubatka[4]), daß das Öl dieselbe Zusammensetzung wie Senföl besitzt. Die Angaben Hubatkas sind später durch G. Sani bestätigt worden[5]).

Beim jahrelangen Aufbewahren eines Öls mit Wasser in einem geschlossenen Gefäße war das Öl verschwunden, und an seiner Stelle hatten sich silberglänzende, zuerst nach Meerrettich, später nach Pfefferminze und dann nach Campher riechende, spießförmige Kristalle gebildet[6]).

439. Lauchhederichöl.

Aus den Wurzeln des Lauchhederichs, *Alliaria officinalis* Andrz. (*Sisymbrium alliaria* Scop.), erhielt T. Wertheim[7]) bei der Destillation 0,033 % Öl, das von Senföl nicht zu unterscheiden war und wie dieses Thiosinamin vom Smp. 74° lieferte.

[1]) Vgl. H. Krüger, Der Meerrettich und seine Geschichte. Mitt. Ges. d. Med. u. Naturw. **21** (1922), 183.

[2]) Arch. der Pharm. **235** (1897), 577.

[3]) Die Isolierung der Peroxydase aus Meerrettich wird ausführlich von R. Willstätter u. A. Stoll beschrieben. Liebigs Annalen **416** (1918), 21.

[4]) Liebigs Annalen **47** (1843), 153.

[5]) Accad. Linc. **1892**; Bericht von Schimmel & Co. April **1894**, 50.

[6]) Einhof, Neues Berlinisches Jahrbuch **5** (1807), 365.

[7]) Liebigs Annalen **52** (1844), 52.

Das Kraut enthält, dem Geruch nach zu schließen, denselben Bestandteil wie Knoblauchöl.

Aus den Samen isolierten H. Hérissey und R. Boivin[1]) Sinigrin. Das aus den Samen erhaltene Öl besteht nach F. Pless[2]) zu etwa $^{9}/_{10}$ aus gewöhnlichem Senföl und zu $^{1}/_{10}$ aus Knoblauchöl[3]).

Quantitative Untersuchungen (maßanalytische Bestimmung mittels Silbernitrat) von A. Pietschmann[4]) über die Verteilung von Allylsenföl bezw. Senfölglucosid im Destillat von *Alliaria officinalis* und *Armoracia lapathifolia* führten zu folgendem Ergebnis: *Alliaria officinalis:* Wurzelrinde 0,1 %, Holzteil der Wurzel 0 % Senföl; *Armoracia lapathifolia:* Wurzelrinde 0,34 %, Stengelrinde 1,11 %, Holzteil der Wurzel 0,03 %, Holzteil des Stengels 0,086 % Senföl. Demnach überwog das Allylsenföl im Rindenteile gegenüber dem Holzteil in Wurzel und Stengel. — Das Ergebnis der Untersuchungen über den Senfölgehalt der Wurzel (0,033 bis 0,093 %), Blätter (0,005 bis 0,052 %) und Samen (0,51 bis 0,96 %) von *Alliaria officinalis* führte zu der Annahme, daß mit zunehmendem Alter der Pflanze die anfangs in allen Teilen vorhandenen Glucoside aus den absterbenden Organen in die reifenden Samen wandern.

440. Öl von Eruca sativa.

Nach S. Hals und J. F. Gram[5]) geben die Samen von *Eruca sativa* Lam. nach der Behandlung mit Wasser und darauf folgender Destillation ein flüchtiges Öl, das Stickstoff und Schwefel enthält und von den Senfölen der Rapsarten verschieden ist.

Die Entstehung des Öls ist auf Fermentwirkung zurückzuführen, da es sich nicht bildet, wenn das Ferment durch siedendes Wasser abgetötet wird.

441. Senföl.

Oleum Sinapis. — Essence de Moutarde. — Oil of Mustard.

Herkunft. Als schwarzen Senf bezeichnet man die Samen der zur Familie der *Cruciferae* gehörenden Senfpflanzen, *Brassica nigra* Koch (*Sinapis nigra* L.) und *Brassica juncea* Hooker fil.

[1]) Journ. de Pharm. et Chim. VIII. 6 (1927), 385; Chem. Zentralbl. **1928**, I. 358.

[2]) Liebigs Annalen **58** (1846), 38.

[3]) S. Anm. 6 auf S. 407.

[4]) Mikrochemie **2** (1924), 33.

[5]) Landw. Vers. Stat. **70** (1909), 307; Chem. Zentralbl. **1909**, II. 138.

et Thomson (*Sinapis juncea* L.). *Brassica nigra* gehört dem europäisch-asiatischen Florengebiete an und wird zur Gewinnung des Samens in den meisten Kulturländern, hauptsächlich aber in Holland, Apulien und der Levante kultiviert, während *Brassica juncea* in noch größerer Menge in Sarepta, im russischen Gouvernement Saratow, in Ostindien und in Nordamerika angebaut wird[1]). Der bei weitem größte Teil der Samen wird zur Bereitung des Speisesenfs (Mostrich), der kleinere für arzneiliche Zwecke und zur Destillation des Senföls gebraucht.

Die Senfsaat des Handels ist häufig ein Gemisch von Samen verschiedener Arten und manchmal auch noch mit Unkrautsamen verunreinigt. Da die Bestimmung der Stammpflanzen oft wünschenswert ist, so sei hier auf eine sehr eingehende Arbeit von C. Hartwich und A. Vuillemin[2]) verwiesen, in der, außer einer ausführlichen Literaturübersicht über alle hier in Betracht kommenden Fragen, die anatomischen Verhältnisse der einzelnen Samen behandelt werden. Besonders hingewiesen sei auf eine Bestimmungstabelle für die einzelnen Spezies und auf die mikroskopischen Bilder des Baus der Samenschalen.

In Nordamerika versteht man im Großhandel unter „Wildem Senfsamen" („Wild mustard") ein Gemisch aus den Samen von *Brassica arvensis* („Charlock") und *Brassica juncea* („Brown mustard"); es ist ein Abfallprodukt, das bei der Reinigung von Getreide und Flachs in sehr großen Mengen erhalten und angeblich auch nach Europa verschifft wird. Von verschiedenen Mustern dieses Produkts haben A. L. Winton und H. J. Bornmann[3]) den Gehalt an ätherischem Öl bestimmt und dabei Werte von 0,26 bis 1,13 % gefunden. In dem Samen von *Brassica arvensis* fanden sie 0,15 und 0,25, in denen von *Brassica juncea* 2,89(?) und in den zum Vergleich herangezogenen Samen von *Brassica nigra* 4,62(?) und von *Brassica alba* (weißer Senf) 0,16 % flüchtiges Öl. Der Gehalt des „Wilden Senfsamens" an ätherischem Öl hängt von der botanischen Zusammensetzung ab. Das Öl kann nur zu technischen Zwecken verwendet werden.

Darstellung. Das Senföl ist in dem Samen nicht als solches enthalten, sondern wird erst durch einen Gärungsprozess gebildet. Die gemahlenen Senfsamen werden zunächst durch Pressen

[1]) Über die Mengen des in Hamburg in den Jahren 1897 bis 1909 eingeführten Senfsamens und über deren Herkunft gibt die handelsstatistische und -geographische Abhandlung von O. Tunmann interessante Aufschlüsse. Apotheker-Ztg. 26 (1911), 580.

[2]) Apotheker-Ztg. 20 (1905), 162, 175, 188, 199.

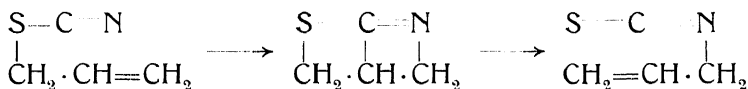
[3]) Journ. ind. eng. Chemistry 7 (1915), 684.

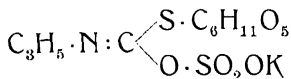
unter hydraulischem Druck möglichst vom fetten Öl befreit, worauf man die zerkleinerten Preßkuchen mit lauwarmem Wasser anrührt und eine Zeitlang der Gärung überläßt. Nach deren Vollendung wird das gebildete Öl durch Wasserdämpfe abgetrieben. Die Ausbeute beträgt 0,5 bis über 1 % des ursprünglichen Samens.

Bei einer 70° übersteigenden Temperatur findet keine Gärung mehr statt, da dann das Myrosin koaguliert und unwirksam wird.

Die sich bei der Senfölbildung abspielende Reaktion verläuft derart, daß das Glucosid des Senfsamens, das Sinigrin (Sinigrosid, myronsaures Kali) durch die Wirkung des eiweißartigen Ferments Myrosin (Myrosinase), bei Gegenwart von Wasser, in Senföl, Rechtstraubenzucker und Kaliumbisulfat gespalten wird. Siehe hierüber Bd. I, S. 686.

Wie E. Schmidt[1]) festgestellt hat, entstehen neben Allylsenföl kleine Mengen Rhodanallyl (Allylthiocyanat), wenn die Gärung bei niedriger Temperatur vor sich geht. Man kann annehmen, daß sich stets zuerst Rhodanallyl bildet, das sich bei höherer Temperatur in Senföl umwandelt. Die Umlagerung erfolgt nach O. Billeter[2]) nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} S-C\equiv N \\ | \\ CH_2\cdot CH=CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} S \quad C=N \\ | \qquad | \quad\; | \\ CH_2\cdot CH\cdot CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} S=C=N \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_2=CH\cdot CH_2 \end{array}$$

Die Senfölglucoside leiten sich nach Gadamer[3]) höchstwahrscheinlich von einer hypothetischen Alkyliminothiolkohlensäure der allgemeinen Formel $R\cdot N:C(SH)OH$ ab. So besitzt Sinigrin die Formel:

$$C_3H_5\cdot N:C\begin{cases} S\cdot C_6H_{11}O_5 \\ O\cdot SO_2OK \end{cases}$$

Es ist demnach eine Allyliminothiolkohlensäure, deren Hydroxyl mit dem Säurerest (Kaliumbisulfat) verestert und deren Sulfhydryl mit Glucose ätherartig verknüpft erscheinen.

Zur Stütze der Gadamerschen Sinigrinformel haben W. Schneider und seine Mitarbeiter[4]) verschiedene Synthesen ausgeführt.

---

[1]) Berl. Berichte **10** (1877), 187.

[2]) Helvet. chim. acta 8 (1925), 337.

[3]) Arch. der Pharm. **235** (1897), 47. — Berl. Berichte **30** (1897), 2322, 2328.

[4]) Berl. Berichte **45** (1912), 2961; **47** (1914), 1248, 1258, 2038, 2218. — Wrede, Deutsche med. Wochenschr. **51** (1925), 148; Chem. Zentralbl. **1925**, II. 1148.

Nach einer Untersuchung von F. Wrede, E. Banik und O. Brauß[1]) ist das Sinigrin der Formel $C_{10}H_{18}NS_2KO_{10}$, Smp. 128°, die kristallwasserhaltige Verbindung. Die Formel muß aufgelöst werden in $C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O$. Wenn man die methylalkoholische Lösung unter Zusatz von absolutem Alkohol kocht, erhält man das kristallwasserfreie Sinigrin, Smp. 179°, leicht löslich in Wasser.

Die Reindarstellung des Sinigrins ist von H. Hérissey und R. Boivin[2]) genau beschrieben worden. Sein spezifisches Drehungsvermögen ($[\alpha]_D$ in 82 bis 83 %igem Alkohol) beträgt — 17,42°.

Zur Gewinnung einer möglichst wirksamen Myrosinase haben A. Heiduschka und C. Pyriki[3]) Versuche angestellt.

Um gute Ausbeuten zu erzielen, muß man sowohl die Dauer der Mazeration wie auch die Temperatur genau kontrollieren.

Durch eine Reihe von Versuchen stellte A. Viehoever[4]) fest, wie der Samen am besten zu behandeln ist, und gelangte zu folgenden Ergebnissen: Eine über zwei Stunden verlängerte Mazeration gibt zu niedrige Werte. Erhöhte Temperatur, bis zu 37°, beschleunigt den fermentativen Vorgang. Zugabe von weißem Senf (*Sinapis alba* L.) und von Weinsäure und Schütteln während der Mazeration haben keinen Einfluß auf die Ausbeute; dagegen erhöht Zugabe von Alkohol vor der Mazeration die freiwerdende Ölmenge.

Wie E. Lasausse[5]) feststellte, entwickelt sich beim Mazerieren von Senfmehl mit Wasser das meiste Öl nach einer Stunde. Je feiner das Mehl ist, umsomehr Öl entsteht. Ein Überschuß an Senföl hemmt die Ölbildung; desgleichen wird sie anfänglich verlangsamt in Gegenwart von Salzlösung und Essigsäure; bei längerer Einwirkung wird aber schließlich dieselbe Ölmenge erhalten wie mit Wasser allein. In Senfmehlpräparaten mit Essig- oder Weinsteinsäure entwickelt sich das Senföl allmählich. Durch diesen Zusatz werden einerseits eine

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **126** (1923), 210; Chem. Zentralbl. **1923**, III. 154.

[2]) Journ. de Pharm. et Chim. VIII. **6** (1927), 337.

[3]) Arch. der Pharm. **264** (1926), 694.

[4]) Journ. Assoc. of Official Agricult. Chem. **3** (1920), 381.

[5]) Annales de Falsific. **20** (1927), 328. — Journ. Soc. chem. Ind. **46** (1927), B. 667.

zu rasche Bildung des Öls vermieden, andrerseits nachteilige Einflüsse z. B. zersetzender Bakterien aufgehoben.

Astruc und M. Mousseron[1]) mazerierten Senfmehl eine bestimmte Zeitlang[2]) mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen und stellten fest, daß sich bei 70° mehr als doppelt soviel Senföl wie bei 20° bildete, und daß bei 75° das Ferment (Myrosin) unwirksam gemacht und darum kein Öl abgespalten wurde.

Man gewann das in dem mazerierten Pulver gebildete Öl auf verschiedene Weise: durch Destillation unter vermindertem Druck, mit Hilfe eines Luftstromes oder durch Extraktion mit Äther und bestimmte die Menge nach dem Titrationsverfahren. Das rückständige Senfmehl wurde hierauf noch einmal auf Senfölglucosid untersucht, und zwar nach der von der französischen Pharmakopöe angegebenen Methode, wobei sich ergab, daß in dem bei 20° mazerierten und dann der Vakuumdestillation unterworfenen Pulver noch reichliche Mengen, in dem bei 70° mazerierten Pulver aber nur Spuren von Glucosid enthalten waren. Aus dem mit Äther extrahierten Senfmehl-Wassergemisch konnte kein Öl mehr isoliert werden, da der Äther anscheinend das Ferment geschädigt hatte.

Die Versuche lehrten also, daß Senfmehl, bei 70° eine bestimmte Zeitlang mazeriert, das meiste ätherische Öl entwickelt, also bei dieser Temperatur seine größte therapeutische Wirkung entfalten kann.

Nach L. Rosenthaler[3]) kann der Rückgang in der Ausbeute an Senföl bei zu lange dauernder Mazeration rein theoretisch folgende Ursachen haben: 1. Hydrolytische Spaltung des Senföls ohne oder unter Mitwirkung eines Enzyms. 2. Zerfall des Senföls in Cyanallyl und Schwefel. 3. Bindung des Senföls an andre Stoffe. 4. Zersetzung des Senföls durch Bakterien. Rosenthaler wies zunächst durch vergleichende Versuche nach, daß die bei der Mazeration der Senfsamen mit Wasser eintretende Zersetzung — wenigstens teilweise — auf biochemische Ursachen zurückzuführen ist. Die Tatsache, daß sowohl Natriumfluorid als auch besonders Borsäure der Zersetzung des Senföls entgegenwirkten, sprach dafür, daß Bakterien und keine Enzyme an dieser Zersetzung beteiligt waren. Ferner sprach dafür der Umstand, daß Rosenthaler keine Enzympräparate herzustellen imstande war, deren Lösung Senföl in höherem Maße zersetzt hätte, als Wasser allein. Diese aus Senfsamen gewonnenen Präparate enthielten eine Peroxydase.

Einen Zerfall des Senföls unter dem Einfluß von Wasser hätte man annehmen können auf Grund der Angaben von Will und Körner[4]). Hiernach soll bei der Wasserdampfdestillation des Senföls reiner, an der Wan-

[1]) Journ. de Pharm. et Chim. VIII. 5 (1927), 313.

[2]) Die Zeitdauer wird nicht angegeben.

[3]) Schweiz. Apoth.-Ztg. **62** (1924), 508, 519.

[4]) Arch. der Pharm. **165** (1863), 224.

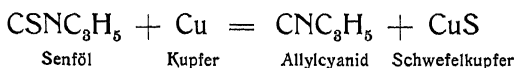
dung des Kolbens haftender Schwefel zurückbleiben. Um diese Angaben nachzuprüfen, destillierte Rosenthaler 20 g Senföl 6mal mit je 1 l Wasser. Jedoch weder an der Wand des Kolbens noch in den rückständigen Flüssigkeiten war Schwefel nachzuweisen. Der bei der Destillation gewonnene flüchtige Anteil, der kein Cyanallyl enthielt, war zunächst ölig, erstarrte dann langsam und schmolz bei 45°. Rosenthaler glaubt, daß dieser Körper wahrscheinlich mit Diallylthioharnstoff $CS(NH \cdot C_3H_5)_2$, Smp. 49,5°, identisch ist. — Eine Zersetzung des Senföls in Allylcyanid und Schwefel durch Wasser ist also auf Grund dieser Ergebnisse nicht anzunehmen.

Es ist behauptet worden, daß der schwarze Senf nicht genügend Myrosin enthalte, um das gesamte in ihm vorhandene Glucosid Sinigrin zu spalten, und man hat sogar, um bessere Ausbeuten zu erzielen, einen Zusatz von weißem Senf bei der Gärung empfohlen. Die Versuche, die H. J. Greenish und D. J. Bartlett[1]) hierüber anstellten, haben bewiesen, daß diese Vermutung falsch ist. Die Samen enthalten nicht nur genügend Myrosin, um das in ihnen vorkommende Sinigrin zu spalten, sondern der Gehalt an diesem Enzym ist zuweilen so groß, daß er genügt, um das dreizehnfache des in den Samen vorkommenden Sinigrins zu zerlegen. Durch den Zusatz von weißem Senf bei der Gärung wird die Ölausbeute nicht verbessert.

Der von Brioux[2]) empfohlene Zusatz von Natriumfluorid bei der Gärung der Senfsamen wirkt nach Greenish und Bartlett sehr günstig, und zwar genügen 0,4 % des Fluorids. Das Fluornatrium schadet der Wirkung des Myrosins nicht, tötet aber die das Allylsenföl zerstörenden Mikroorganismen.

Von Interesse ist auch die von Greenish und Bartlett gemachte Beobachtung, daß schwarzer Senf, der im Jahre 1905 geerntet war, bei der im Jahre 1911 ausgeführten Untersuchung einen normalen Myrosingehalt aufwies; demnach scheint das Lagern dem Myrosin nicht zu schaden.

Bei der Herstellung des Senföls dürfen nur gut emaillierte Apparate benutzt werden, denn durch längere Berührung mit metallischem Kupfer wird Senföl unter Abscheidung von Schwefel in Allylcyanid verwandelt.

$$\underset{\text{Senföl}}{CSNC_3H_5} + \underset{\text{Kupfer}}{Cu} = \underset{\text{Allylcyanid}}{CNC_3H_5} + \underset{\text{Schwefelkupfer}}{CuS}$$

[1]) Pharmaceutical Journ. 88 (1912), 203.

[2]) Annal. Chim. analyt. appl. 17 (1912), 6.

Die Menge des auf diese Weise entstehenden Allylcyanids kann bei sorgloser Fabrikation unter Umständen so bedeutend sein, daß das ganze Öl leichter als Wasser wird[1]). (Spez. Gewicht des Allylcyanids 0,835 bei 17,5°.)

Ausbeute. An Samen des schwarzen Senfs von verschiedener Herkunft haben C. A. Huber und P. van der Wielen[2]) den Gehalt an Senföl festgestellt.

Die Bestimmung geschah nach der Vorschrift des D. A. B. 5. Dabei wurden folgende Zahlen gefunden:

Herkunft der Samen	Ausbeute	Herkunft der Samen	Ausbeute
Holland	1,23 %	Italien	0,87 %
Nordholland . . .	1,15 %	Sizilien	0,94 %
England	1,07 %	Rumänien	0,66 %
Rußland	0,63 %	Bombay	1,07 %
Kaukasien . . .	1,07 %		

D. E. Tsakalotos[3]) hat in den Samen des in Griechenland angebauten schwarzen Senfs (*Brassica nigra* Koch) 1,13 bis 1,21, im Mittel 1,17 % Senföl gefunden.

Bei aus Sizilien stammenden Senfsamen erzielten Schimmel & Co.[4]) eine Ausbeute von 0,79 %.

Gehaltsbestimmung der Senfsamen an Senföl. Die Bestimmung des Gehalts der Samen an Senföl (vgl. auch Bd. I, S. 774) geschieht nach dem Deutschen Arzneibuch, 6. Ausg., folgendermaßen: 5 g gepulverter schwarzer Senf werden in einem Kolben von etwa 300 ccm Inhalt mit 100 ccm Wasser von 20 bis 25° übergossen. Man läßt den verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschwenken 2 Stunden lang stehen und destilliert unter sorgfältiger Kühlung. Zur Verhütung des Schäumens erhitzt man zunächst sehr langsam mit kleiner Flamme bis zum Sieden und dann mit größerer Flamme weiter. Die zuerst übergehenden 40 bis 50 ccm werden in einem Meßkolben von 100 ccm Inhalt, der 10 ccm Ammoniakflüssigkeit und 10 ccm Weingeist enthält, aufgefangen und mit 20 ccm $^1/_{10}$-n-Silbernitratlösung versetzt.

[1]) H. Will u. W. Körner, Liebigs Annalen **125** (1863), 278.
[2]) Pharm. Weekblad **52** (1915), 1410.
[3]) Journ. de Pharm. et Chim. VII. **13** (1916), 78; Chem. Zentralbl. **1916**, II. 19.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. **1923**, 72.

Dem Kolben wird ein kleiner Trichter aufgesetzt und die Mischung 1 Stunde lang im Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen und Auffüllen mit Wasser auf 100 ccm dürfen für 50 ccm des klaren Filtrats nach Zusatz von 6 ccm Salpetersäure und 1 ccm Ferri-Ammoniumsulfatlösung höchstens 6,5 ccm $^1/_{10}$-n-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung verbraucht werden, was einem Mindestgehalt von 0,7 % Allylsenföl entspricht (1 ccm $^1/_{10}$-n-Silbernitratlösung = 0,004956 g Allylsenföl, Ferri-Ammoniumsulfat als Indikator).

Nach D. Raquet[1]) soll man die wäßrige Mazeration besser durch eine alkoholische ersetzen.

Nach diesem Verfahren wurden in englischem Senf 1,386 %, in griechischem 1,198 %, im Senf von Merville 1,08 %, in sizilianischem 0,99 %, im Senf von Bari 0,99 % und im Bombay-Senf 0,81 % Allylsenföl gefunden.

Morvilles und Meesemaecker[2]) bestimmten den Gehalt der Senfsamen an Allylsenföl nach folgender jodometrischen Methode: 5 g Senfmehl werden mit 100 ccm Wasser und 20 ccm 90 %igen Alkohols versetzt und eine Stunde lang bei einer Temperatur von 35° stehen gelassen. 50 ccm des neutralisierten, mit 10 ccm (verdünnter?) Schwefelsäure und 10 ccm Zehntelnormal-Jodlösung versetzten Destillats läßt man 15 Minuten in der Dunkelheit. Hierauf fügt man 10 ccm Chloroform und einige Tropfen Stärkelösung hinzu und titriert das überschüssige Jod mit Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung.

Bei der Bestimmung des Senföls im Samen ist zu berücksichtigen, daß, wie E. Lasausse[3]) zeigte, Senfmehl bei längerem Aufbewahren Schwefel abscheidet, und daß die Gegenwart kleiner

[1]) Ann. Chim. analyt. appl. **17** (1912), 174; Chem. Zentralbl. **1912**, II. 457. Über die Ausführung der Senfölbestimmung im Senfsamen existiert eine ausführliche Literatur, auf die hier verwiesen sei: E. Dieterich, Helfenberger Annalen **1896**, 332. — J. Gadamer, Arch. der Pharm. **235** (1897), 58; **237** (1899), 110, 372. — P. Roeser, Journ. de Pharm. et Chim. VI. **15** (1902), 361. — R. Firbas, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. **42** (1904), 222; Apotheker-Ztg. **19** (1904), 53; Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 63. — Schlicht, Pharm. Ztg. **48** (1903), 184. — A. Vuillemin, Pharm. Zentralh. **45** (1904), 384. — C. Pleijel, Apotheker-Ztg. **22** (1907), 521. — M. Kuntze, Arch. der Pharm. **246** (1908), 58. — H. Pénau, Journ. de Pharm. et Chim. VII. **6** (1912), 160. — Man vergleiche auch die beim Abschnitt „Darstellung" gemachten Angaben, die teilweise auch bei der Gehaltsbestimmung zu berücksichtigen sind.

[2]) Journ. de Pharm. et Chim. VII. **30** (1924), 236.

[3]) Ebenda VIII. **6** (1927), 97.

Mengen Schwefel im Senfmehl bei der Bestimmung des ätherischen Öls mittels Silbernitrat verhältnismäßig große Fehler bedingen kann.

Eigenschaften. Senföl ist eine dünnflüssige, farblose bis gelbe, stark lichtbrechende, optisch inaktive Flüssigkeit von sehr starkem, die Augen zu Tränen reizendem Geruch. Auf die Haut gebracht wirkt es heftig brennend und Blasen ziehend. Das spez. Gewicht schwankt aus den unter „Darstellung" erörterten Gründen zwischen 1,014 und 1,022, steigt aber manchmal bis 1,030. $n_{D20°}$ 1,52681 bis 1,52908. Senföl löst sich in 160 bis 300 Teilen Wassers, oder in 7 bis 10 Vol. 70%igen, 2,5 bis 3 Vol. 80%igen und etwa 0,5 Vol. 90%igen Alkohols auf. Mit Äther, Amylalkohol, Benzol und Petroläther gibt es in jedem Verhältnis klare Mischungen. Senföl siedet größtenteils zwischen 148 und 154° (760 mm).

Wie in Bd. I, S. 687 mitgeteilt wurde, erhält man beim Lösen von 1 Vol. Senföl mit 3 Vol. reiner Schwefelsäure eine klare, nicht oder nur wenig gefärbte Flüssigkeit. Mit Rücksicht auf den großen Überschuß an konzentrierter Säure dürfte in der Lösung, wie in Bd. I angegeben ist, das saure Allylaminsulfat $C_3H_5 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$ enthalten sein, nicht das neutrale $C_3H_5NH_2)_2H_2SO_4$.

Am Licht färbt es sich nach und nach rötlichbraun, während sich an der Gefäßwandung eine schmutzig orangegelbe, aus Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel bestehende Substanz in Form einer dünnen Haut absetzt.

H. Kunz-Krause[1]), der diese Substanz eingehend untersucht hat, kommt zu dem Ergebnis, daß sie kein einheitlicher Körper ist, sondern aus einem wasserlöslichen Anteil, dem Allylaminsulfat, und einem wasserunlöslichen Anteil, dem Pseudosulfocyan, besteht. Neben diesen Hauptbestandteilen sind wahrscheinlich kleine Mengen von Xanthogensäureabkömmlingen, Isopersulfocyansäure und allylsubstituiertem Harnstoff zugegen. Da der sorgfältig mit Wasser ausgelaugte Anteil der Abscheidung nach mehrmonatiger Aufbewahrung über Ätzkalk deutlich nach Senföl roch, nimmt Kunz-Krause an, daß dieser in Wasser unlösliche Teil sich unter Abspaltung von Allylsenföl zersetzt. Wahrscheinlich bildet sich ein festes Polymeres des Isosulfocyanallyls $(S{=}C{=}N{-}C_3H_5)_n$, möglicherweise in Verbindung mit dem früher als Persulfocyan[2]) bezeichneten Pseudoschwefelcyan $C_3HS_3N_3$.

[1]) Arch. der Pharm. **259** (1921), 29.

[2]) I. Maier, Die ätherischen Öle, Stuttgart 1862, S. 167.

Die Entstehung der Ausscheidungsprodukte, wie der im Senföl stets vorhandenen Begleitverbindungen, Schwefelkohlenstoff und Cyanallyl, begründet der Verfasser durch den Zerfall von drei Molekülen Senföl in Schwefel und Cyanallyl und durch weitere intramolekulare Umlagerungen des Senföls, die unter dem Einflusse von Luft, Licht und Feuchtigkeit stattfinden. Senföl ist darum stets vor Luft und Licht geschützt, in kleinen gut getrockneten Gefäßen aufzubewahren.

Auch die alkoholische Lösung des Senföls, wie beispielsweise der Senfspiritus der Apotheken, zersetzt sich bei längerem Stehen, wobei sich ein halbgeschwefeltes Allylurethan (s. Bd. I, S. 688) bildet.

E. Lasausse[1]) ließ eine Lösung von 7,7 g Senföl in 345 ccm 50%igen Alkohols in verschlossener Flasche im Dunkeln 7 Monate lang stehen. Während dieser Zeit färbte sich die Lösung rosa und schied 0,194 g Schwefel ab. In dem Filtrat waren dann nur noch 5,55 g Senföl mittels Silbernitrat nachzuweisen, also waren 2,2 g in andere Verbindungen umgesetzt worden.

Ein Senföl, das aus den Samen von *Brassica juncea* gewonnen war, aber ganz anormale Eigenschaften und vollständig abweichende Zusammensetzung hatte, ist von Schimmel & Co.[2]) dargestellt und untersucht worden. Seine Konstanten waren: d_{15° 0,9950, $\alpha_D + 0^\circ 12'$, n_{D20° 1,51849.

Während gewöhnliches Senföl nur unbedeutende Mengen oberhalb 155° siedender Anteile enthält, ging bei dem in Rede stehenden Öl der größere Teil erst oberhalb dieser Temperatur über. Es destillierten bei der 3. Fraktionierung von 750 g Öl:

von 40 bis 150°	. . .	53 g	oder etwa	7 %,
„ 150 „ 160°	. . .	200 g	„ „	30 %,
„ 160 „ 174°	. . .	160 g	„ „	20 %,
„ 174 „ 178°	. . .	290 g	„ „	40 %.

Schon hieraus ging hervor, daß das Öl, zum Unterschied von normalem Senföl, kein einheitlicher Körper war. Aber auch der unscharfe Schmelzpunkt des daraus dargestellten, nur langsam fest werdenden Thioharnstoffs von 67 bis 70° ließ auf ein Gemisch mehrerer Verbindungen schließen.

Von Allylsenföl enthielt dieses Produkt nur 40 % (statt über 90 % beim normalen Öl), dafür wurden aber gegen 50 % Crotonylsenföl, $SCN \cdot C_4H_7$, nachgewiesen. Die von 175 bis 176° siedende Fraktion, die vorzugsweise

[1]) Journ. de Pharm. et Chim. VIII. 6 (1927), 97.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1910, 112.

aus Crotonylsenföl bestand, hatte die Eigenschaften d_{15° 0,9941, $\alpha_D + 0° 3'$, n_{D20° 1,52398 und gab bei der Elementaranalyse auf die obige Formel stimmende Werte. Der Sulfoharnstoff bildete lange, bei 69 bis 70° schmelzende Nadeln. Der Crotonylsulfocarbaminsäurebornylester[1]) schmolz bei 55 bis 56°. Die Konstitution der Crotonylgruppe konnte nicht ermittelt werden, doch liegt augenscheinlich normales Crotonylsenföl, dessen Sulfoharnstoff bei 65 bis 66° schmilzt, nicht vor, da sein Gemisch mit dem Sulfoharnstoff des natürlichen Crotonylsenföls zwischen 45 und 50° schmolz[2]).

Außerdem enthielt das Öl einen wahrscheinlich mit Allylcyanid identischen Körper (Smp. der daraus hergestellten Crotonsäure 70° statt 72°) sowie Spuren von Dimethylsulfid.

Für die Entstehung eines derartig anormalen Öls aus den Samen von *Brassica juncea*, die allen bisherigen Beobachtungen zuwiderläuft, konnte eine Erklärung nicht gefunden werden.

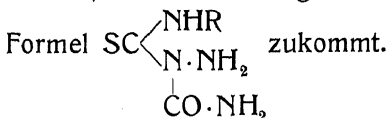
Zusammensetzung. Senföl besteht außer wechselnden Mengen von Schwefelkohlenstoff und Allylcyanid fast ganz aus Allylsenföl oder Isothiocyanallyl $SCNC_3H_5$. Möglicherweise sind außerdem auch Spuren des isomeren Rhodanallyls $CNSC_3H_5$, sowie vielleicht auch höher siedende (polymere?) unbekannte Körper zugegen.

C. Pomeranz[3]) nimmt an, daß in dem natürlichen, durch Gärung entstandenen Öl neben Allylsenföl $SCN \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ das isomere Propenylsenföl $SCN \cdot CH : CH \cdot CH_3$ vorhanden sei. Der Beweis hierfür ist zwar für das synthetische Produkt erbracht, da bei dessen Oxydation neben viel Ameisensäure auch Essigsäure gebildet wird, die nur von Propenylsenföl herrühren kann. Beim natürlichen Senföl ist diese Reaktion noch nicht ausgeführt worden, weshalb die Gegenwart von Propenylsenföl hier noch nicht als festgestellt gelten kann.

Die chemischen Reaktionen und Verbindungen des Allylisothiocyanats sind, soweit sie für dessen Nachweis und für das Verständnis der Prüfungsmethoden notwendig sind, im I. Band auf S. 685 und 774 zu finden.

Nachzutragen bleiben noch einige von L. Rosenthaler[4]) inzwischen hergestellte charakteristische Derivate.

[1]) Vgl. M. Roshdestwensky, Chem. Zentralbl. 1910, I. 910.
[2]) Über ein andres Crotonylsenföl siehe unter Öl von *Brassica napus* S. 766.
[3]) Liebigs Annalen 351 (1907), 354.
[4]) Arch. der Pharm. 265 (1927), 111.

Verbindungen von Senfölen mit Semicarbazid bilden sich, wenn man eine wäßrige Lösung von Semicarbazid-hydrochlorid und Soda mit dem Senföl zusammen schüttelt. Auf diese Weise wurden Allylsenföl-semicarbazid $C_5H_{10}N_4SO$ (Smp. 195 bis 196°) und Phenylsenföl-semicarbazid $C_8H_{10}N_4SO$ (Smp. 203 bis 204°) gewonnen. Die Bestimmung des als NH_2 vorhandenen Stickstoffs nach dem van Slykeschen Verfahren, das auf der Reaktion $R \cdot NH_2 + HNO_2 = R \cdot OH + N_2 + H_2O$ beruht, ließ erkennen, daß den dargestellten Verbindungen die allgemeine Formel $SC\langle^{NHR}_{N \cdot NH_2}$ zukommt.
$\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad CO \cdot NH_2$

Ferner gewann Rosenthaler durch Schütteln von 2 Mol. Senföl mit der konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 Mol. Piperazin Äthylsenföl-piperazin $C_{10}H_{20}N_4S_2$ (Smp. 219°), Allylsenföl-piperazin $C_{12}H_{20}N_4S_2$ (Smp. 156°) und Phenylsenföl-piperazin $C_{18}H_{20}N_4S_2$ (zersetzt sich zwischen 255 und 260°).

Die Eigenschaften und die Gewinnung des synthetischen Senföls sind im I. Band, S. 686 beschrieben.

Prüfung. Da es bisher kein Mittel gibt, das natürliche Senföl vom künstlichen zu unterscheiden, so ist das künstliche als offizinelles Präparat in das Deutsche Arzneibuch aufgenommen worden. Die Anforderungen sind: $d_{15°}$ 1,020 bis 1,025, ($d_{4°}^{20°}$ 1,015 bis 1,020). Löslich in 0,5 Vol. 90%igem Spiritus und ein Gehalt von mindestens 97% Allylsenföl.

Die Ausführung der Gehaltsbestimmung ist im I. Bande, S. 774 bis 778 angegeben worden.

Bestimmung von Schwefelkohlenstoff im Senföl. Zum Nachweis von nicht zu geringen Mengen Schwefelkohlenstoff, also bei absichtlichen Verfälschungen, kann man ihn in xanthogensaures Kupfer[1]) überführen und quantitativ bestimmen.

Zu dem Zwecke erhitzt man 20 bis 25 g Senföl in einem mit einer Kühlvorrichtung verbundenen Kolben auf dem Wasserbad und leitet einen langsamen Luftstrom durch das Öl. Die Schwefelkohlenstoffdämpfe werden durch das in die Flüssigkeit eintauchende Kühlrohr in alkoholische Kalilauge geleitet und dabei

[1]) Macagno, Zeitschr. f. anal. Chem. 21 (1882), 133.

in xanthogensaures Kali übergeführt. Nach dem Neutralisieren der alkalischen Lösung setzt man so lange 1/10-n-Kupfersulfatlösung zu, bis sich ein herausgenommener Tropfen mit Ferrocyankalium rotbraun färbt, d. h. bis ein geringer Überschuß von Kupfersulfat vorhanden und alles xanthogensaure Kali zu xanthogensaurem Kupferoxydul umgesetzt ist. Aus der Menge der verbrauchten Kupferlösung (1 ccm entspricht 0,0152 g Schwefelkohlenstoff) läßt sich der Gehalt an Schwefelkohlenstoff berechnen.

Den aus xanthogensaurem Kupferoxydul bestehenden Niederschlag kann man auch auf einem Filter sammeln und nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen, durch Glühen im offnen Tiegel in Kupferoxyd überführen und dieses wägen. 1 g Kupferoxyd entspricht 1,918 g Schwefelkohlenstoff.

Zur quantitativen Bestimmung der in jedem Senföl enthaltenen Spuren Schwefelkohlenstoff bedient man sich der von A. W. Hofmann[1]) ausgearbeiteten Methode, nach der der Schwefelkohlenstoff in eine Verbindung mit Triäthylphosphin $P(C_2H_5)_3 + CS_2$ übergeführt und gewogen wird.

442. Senföl aus weißem Senf.

Das dem Sinigrin des schwarzen Senfs entsprechende Glucosid des weißen Senfs (*Sinapis alba* L.; *Brassica alba* Boiss.) ist das Sinalbin, das zuerst von Robiquet und Boutron-Charlard[2]) durch Auskochen des vom fetten Öl befreiten weißen Senfsamens mit Alkohol erhalten worden ist. An Stelle des Alkohols kann man auch Äther verwenden[3]). Mit der Untersuchung des Sinigrins und der Aufklärung der bei seiner Spaltung durch Myrosinase stattfindenden Vorgänge beschäftigten sich H. Will und A. Laubenheimer[4]) und später J. Gadamer[5]).

Die Identität des Sinalbinsenföls mit p-Oxybenzylsenföl wurde von H. Salkowski[6]) festgestellt.

[1]) Berl. Berichte **13** (1880), 1732.
[2]) Journ. de Pharm. II. **17** (1831), 279.
[3]) G. Scheib, Engl. Pat. 224524; Journ. Soc. chem. Ind. **44** (1925), B. 613.
[4]) Liebigs Annalen **199** (1879), 150.
[5]) Arch. der Pharm. **235** (1897), 83.
[6]) Berl. Berichte **22** (1889), 2143.

Sinalbinsenföl, $C_6H_4 \cdot OH^{[1]} \cdot CH_2NCS^{[4]}$, ist mit Wasserdampf nur spurenweise flüchtig[1]) und kann deshalb nicht durch Destillation aus dem weißen Senfsamen gewonnen werden. Es ist eine ölige Flüssigkeit von brennendem Geschmack, die auf der Haut Blasen zieht, jedoch viel langsamer als Allylsenföl. Der stechende Senfölgeruch tritt erst beim Erhitzen auf, während das Öl in der Kälte einen nur schwachen, anisartigen Geruch besitzt. Es ist löslich in verdünnten Alkalien. Dargestellt wird das Sinalbinsenföl durch Spaltung des Glucosids Sinalbin, wobei außerdem Traubenzucker und Sinapinbisulfat entstehen:

$$\underset{\text{Sinalbin}}{C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Sinalbinsenföl}}{C_7H_7ONCS} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Sinapinbisulfat.}}{C_{16}H_{24}N_2O_5HSO_4}$$

Künstlich wird es erhalten durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf p-Oxybenzylamin und Behandeln des entstandenen Produkts mit Quecksilberchlorid.

443. Öl von Sinapis arvensis.

Aus den Samen von *Sinapis arvensis* L. (*Brassica arvensis* Scheele, Baillon, O. Kuntze), dem Ackersenf, gewann Rothéa[2]) 0,18 bis 0,21 % Allylsenföl. A. L. Winton und I. H. Bornmann[3]) erhielten aus den in Nordamerika „Charlock" genannten Samen, die dort beim Reinigen von Getreide und Flachs massenhaft abfallen, 0,15 bis 0,25 % flüchtiges Öl.

Nach Renversade[4]) enthalten die Samen viel Myrosinase, die daraus durch Ausziehen mit Wasser und Ausfällen mit Alkohol in sehr aktivem Zustand dargestellt werden kann.

444. Öl von Brassica napus.

Veranlaßt durch Vergiftungsfälle, die in Holland bei Tieren nach Verfüttern von Colzakuchen beobachtet worden waren, hat B. Sjollema[5]) das aus den Samen von *Brassica napus* L.

---

[1]) Mit Wasser angerührter weißer Senf hat zwar einen scharfen Geschmack, ist aber fast geruchlos.

[2]) Ber. d. deutsch. pharm. Ges. **26** (1919), 16.

[3]) Journ. ind. eng. Chemistry **7** (1915), 684.

[4]) L'union pharm. **41** (1913), 138; Yearbook of Pharm. **1913**, 89.

[5]) Recueil trav. chim. des P.-B. **20** (1901), 237; Chem. Zentralbl. **1901**, II. 299.

(*B. campestris* L.) hergestellte Senföl untersucht. Die gepulverten Samen wurden, nachdem sie durch Pressen von der Hauptmenge des fetten Öls befreit waren, in heißes Wasser getan und nach dem Erkalten mit gemahlenen, weißen Senfsamen versetzt. Das entstandene Senföl wurde auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck abdestilliert und das teils auf dem Wasser schwimmende, teils darin gelöste Öl mit Äther aufgenommen. Ölausbeute bis 0,8 %. Eigenschaften: $d_{4^\circ}^{11^\circ}$ 0,9933, α_D inaktiv, Sdp. (nicht korrigiert) etwa 174°. Das Senföl ist ein Crotonylsenföl, dessen Sulfoharnstoff (weiße Nadeln) bei 64° schmilzt. Der Vergleich der Molekularrefraktionen und -dispersionen der Sulfoharnstoffe des Allyl- und dieses Crotonylsenföls durch Eykman ergab, daß beide sehr wahrscheinlich homolog sind und dem Crotonylsenföl aus *Brassica napus* daher die Formel $SCN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ zukommt.

Mit dem Crotonylsenföl, das später von Schimmel & Co.[1]) aus Samen von *Brassica juncea* erhalten worden ist, und dessen Sulfoharnstoff bei 69 bis 70° schmilzt, scheint es nicht identisch zu sein.

445. Öl von Brassica rapa var. rapifera.

Durch Destillation der Schalen von Wasser- oder Stoppelrüben von *Brassica rapa* var. *rapifera* Metzger erhielt M. Kuntze[2]) in sehr geringer Menge ein ätherisches Öl, dessen Geruch dem des an andrer Stelle besprochenen Öls von *Cardamine amara* (s. S. 771) ähnlich war. Es bestand aus Phenyläthylsenföl, dessen durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak erhaltener Thioharnstoff inaktiv war und bei 137° schmolz. Das Senföl bildete sich im vorliegenden Falle durch fermentative Spaltung bei Gegenwart von Wasser. Aus den inneren Geweben der Pflanze konnte es nicht erhalten werden.

446. Öl von Brassica campestris chinoleifera.

Nach einer Mitteilung von A. Viehoever[3]) aus dem Pharmacognosy Laboratory, Washington, enthält der Same von *Brassica*

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 112. Siehe unter Senföl, S. 762.
[2]) Arch. der Pharm. **245** (1907), 660.
[3]) Perfum. Record **10** (1919), 259.

campestris L. var. *chinensis, oleifera* (chinesische Colza) 40 bis 50 % eines dem fetten Raps- und Colzaöl ähnelnden Öls. Außerdem wurde bei der Mazeration der Samen mit Wasser ein Glucosid und die Entstehung von 0,4 bis 0,6 % flüchtigen Öls beobachtet. Es war identisch mit dem früher im Rapssamen, *Brassica napus* L., gefundenen Crotonylsenföl, der Formel $SCN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$.

In einer späteren Veröffentlichung[1]) nennt Viehoever die den chinesischen Colzasamen liefernde Conifere *Brassica campestris chinoleifera* n. sp. Viehoever. Nach ihm ist das daraus gewonnene Öl im Gegensatz zu dem im schwarzen Senf vorhandenen Allylsenföl ungiftig. Darum soll chinesischer Colzakuchen auch ein harmloseres Viehfutter als der oft Senfsamen enthaltende indische Colzakuchen sein.

447. Rettichöl.

Die Wurzeln und Samen von *Raphanus sativus* L. geben bei der Destillation mit Wasser eine geringe Menge eines farblosen, schwefelhaltigen Öls, das schwerer als Wasser ist und den Geschmack, aber nicht den Geruch des Rettichs besitzt[2]).

Aus den Samen der weißen Abart (Bierrettich) erhielt C. Grimme[3]) nach vorhergegangener Fermentierung 0,164, aus der schwarzen Abart (Schwarzrettich) 0,108 % Öl. A. Heiduschka und C. Pyriki[4]) konnten aus den Wurzeln von Bierrettich (*Raphanus sativus* L. var. *albus* DC.) 0,032 bis 0,035 % und aus denen des Schwarzrettichs (*Raphanus sativus* L. var. *niger* DC.) 0,038 bis 0,040 % Senföl gewinnen.

Bertram und Walbaum[5]) destillierten 75 kg vorher zerstampften Rettichs mit Wasserdampf und erhielten nur ein übelriechendes Wasser, dem durch Ausschütteln mit Petroläther einige Gramm eines mit Ammoniak nicht reagierenden Öls entzogen werden konnten. Gadamer[6]) kam bei der Wiederholung

[1]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **10** (1921), 16.
[2]) Pless, Liebigs Annalen **58** (1846), 40.
[3]) Pharm. Zentralh. **53** (1912), 733. — Pharm. Ztg. **57** (1912), 520.
[4]) Arch. der Pharm. **264** (1926), 693.
[5]) Journ. f. prakt. Chem. II. **50** (1894), 560.
[6]) Arch. der Pharm. **237** (1899), 520.

dieser Versuche zu einem ähnlichen Resultat. Das unangenehm kohlartig riechende Destillat enthielt Schwefel nur in Spuren, war aber frei von Senföl. Er vermutete deshalb, daß das ätherische Rettichöl mit Wasserdämpfen nicht unzersetzt flüchtig sei, und extrahierte deshalb frischen zerriebenen Rettich mit Äther. Dieser hinterließ nach dem Abdestillieren ein bräunliches Öl von dem charakteristischen Geruch und Geschmack des Rettichs. Nach einiger Zeit schieden sich daraus beim Stehen Kristalle aus, die wahrscheinlich aus Raphanol (siehe später) bestanden. Mit Ammoniak reagierte das Öl zwar, ein kristallinischer Sulfoharnstoff konnte aber nicht daraus erhalten werden.

Das Rettichöl entsteht aus einem Glucosid durch die spaltende Wirkung eines Ferments, was Gadamer folgendermaßen bewies. Er schnitt Rettich in dünnen Scheiben in starken Alkohol hinein, um die Einwirkung des Ferments auf das Glucosid zu verhindern. Die getrockneten Scheiben gaben mit Wasser keinen Rettichgeruch mehr, der aber deutlich auftrat, als er etwas Myrosin hinzufügte.

H. Moreigne[1]) erhielt bei der Destillation der Wurzeln von *Raphanus niger* neben wenig Öl 0,0025 % eines in Blättchen kristallisierenden, bei 62° schmelzenden Körpers, den er Raphanol, oder, weil er die Eigenschaften eines Lactons besitzt, Raphanolid[2]) nennt. Es enthält weder Stickstoff noch Schwefel, hat, wie aus der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung hervorgeht, die Formel $C_{29}H_{58}O_4$ und liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein bei 122 bis 123° schmelzendes Acetylderivat.

Der widerliche Geruch des Rettichöls wird, wie N. Nakamura[3]) nachwies, von Methylmercaptan hervorgerufen. Das im Vakuum gewonnene Destillat von 40 kg zerriebener frischer Wurzeln wurde in Alkohol aufgefangen. Hieraus wurden über die Quecksilberverbindung 0,31 g Methylmercaptan isoliert.

[1]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. 4 (1896), 10. — Bull. Soc. chim. III. 15 (1896), 797.

[2]) Raphanolid wurde von Moreigne noch aufgefunden: im Radieschen, in der weißen und der gewöhnlichen Rübe, in der Brunnenkresse, im Löffelkraut und in der Levkoje.

[3]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. 8 (1926), 44.

448. Öl von Barbaraea praecox.

Die sogenannte amerikanische oder perennierende Winterkresse, *Barbaraea praecox* R. Br. enthält nach einer Untersuchung J. Gadamers[1]) Gluconasturtiin, ein Glucosid, das auch in der Brunnenkresse, *Nasturtium officinale* L., vorkommt. Bei der Destillation liefern beide Pflanzen dasselbe, in der Hauptsache aus Phenyläthylsenföl (Sulfoharnstoff, Smp. 135 bis 136°) bestehende Öl.

449. Brunnenkressenöl.

Zur Darstellung des Öls von *Nasturtium officinale* L. verfuhr A. W. Hofmann[2]) folgendermaßen: Das bei der Destillation von 600 kg (nicht zerkleinertem!) Kraut erhaltene Wasser (600 kg) wurde mit Petroläther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen desselben in einem auf 140° erwärmten Paraffinbade blieben nur 40 g = 0,066 % Öl, das noch nicht einmal ganz frei von Petroläther war, zurück. Das Öl roch nicht mehr nach Kresse, hatte d_{18° 1,0014 und begann bei 120° zu sieden, die Siedetemperatur stieg bald über 200° und schließlich auf 280°. Die Hauptmenge ging nach mehrmaligem Fraktionieren bei 261° über und gab sich durch ihr Verhalten gegen Alkali als ein Nitril zu erkennen. Die aus dem Alkali isolierte Säure schmolz bei 47° und war, wie aus der Analyse hervorging, Phenylpropionsäure. Das den Hauptbestandteil des so gewonnenen Öls ausmachende Nitril ist demnach Phenylpropionsäurenitril, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. Neben diesem waren in dem Öle noch Kohlenwasserstoffe zugegen, die möglicherweise aus dem zur Gewinnung verwendeten Petroläther stammten.

Aus den höher siedenden Fraktionen hatten sich einige schön ausgebildete Dodekaëder abgesetzt, die aber wegen des unzureichenden Materials nicht näher untersucht werden konnten.

Ganz andre Resultate erhielt J. Gadamer[3]), als er statt des ganzen Krautes ein sorgfältig zerkleinertes zur Destillation verwandte. Er erhielt ein sich am Boden der Vorlage abscheidendes Öl, das einen starken, an Rettich erinnernden Senfölgeruch be-

---

[1]) Arch. der Pharm. **237** (1899), 518. — Berl. Berichte **32** (1899), 2335.

[2]) Berl. Berichte **7** (1874), 520.

[3]) Arch. der Pharm. **237** (1899), 510. — Berl. Berichte **32** (1899), 2335.

saß, und dessen Identität mit Phenyläthylsenföl durch Darstellung des bei 135 bis 136° schmelzenden Sulfoharnstoffs[1]) bewiesen wurde.

Das Kraut der Brunnenkresse enthält ein Glucosid, das Gluconasturtiin, $C_{15}H_{20}KNS_2O_9 + xH_2O$; es hat bisher als solches noch nicht isoliert werden können. Durch Fermente wird es in Traubenzucker und Phenyläthylsenföl zerlegt.

Das abweichende Untersuchungsergebnis A. W. Hofmanns rührt ebenso wie beim Kressenöl (siehe dieses) davon her, daß er unzerkleinertes Kraut destillierte, Gadamer aber sein Material sorgsam auf einer Fleischmühle in einen Brei verwandelte. Hierbei konnten Ferment und Glucosid, die in verschiedenen Zellen abgelagert sind, aufeinander einwirken und die reguläre Glucosidspaltung hervorrufen. Durch die Destillation des ganzen Krautes wird das Ferment abgetötet und das Glucosid wird dem zerstörenden Einfluß des heißen Wasserdampfs ausgesetzt.

H. Moreigne[2]) fand im Brunnenkressenöl Raphanolid.

450. Öl von Cardamine amara.

Das zuerst von K. Feist[3]) durch Wasserdampfdestillation des zerkleinerten, noch nicht aufgeblühten, frischen Krautes von *Cardamine amara* L. gewonnene Öl bildet eine braune Flüssigkeit von ausgesprochenem Brunnenkressengeruch. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak wurde aus dem Öl ein Thioharnstoff erhalten, dessen Schmelzpunkt (134 bis 135°) und Schwefelgehalt (im Mittel 24,23 %) mit denen des aus dem sekundären Butylsenföl gewonnenen Sulfoharnstoffs übereinstimmen. Den Gehalt des frischen Krautes an sekundärem Butylsenföl gibt Feist zu 0,0357 % an.

M. Kuntze[4]) fand den Schmelzpunkt des aus dem Öl dargestellten Sulfoharnstoffs bei 136°, die spez. Drehung $[\alpha]_D + 19,96°$ in alkoholischer Lösung. Daneben war ein bei 159° schmelzender, optisch inaktiver Thioharnstoff entstanden, der vielleicht Benzylthioharnstoff vorstellte, was auf eine Verunreinigung des angewandten Pflanzenmaterials mit *Lepidium sativum* hindeuten würde.

[1]) Vgl. Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. **50** (1894), 557.
[2]) Siehe unter Rettichöl, S. 769.
[3]) Apotheker-Ztg. **20** (1905), 832.
[4]) Arch. der Pharm. **245** (1907), 657.

451. Öl von Cardamine pratensis.

Wiesenschaumkraut, *Cardamine pratensis* L., gab bei der Destillation 0,00135 % Öl, das sich als d-Butylsenföl erwies[1]). Die Ausbeute aus *Cardamine hirsuta* L. war noch geringer; das Senföl konnte aber nicht sicher identifiziert werden.

452. Öl von Erysimum Perofskianum.

Aus den Samen von *Erysimum Perofskianum* Fisch. et Mey. ist von W. Schneider und H. Kaufmann[2]) ein Sulfonsenföl, Erysolin, $C_6H_{11}O_2NS_2$, gewonnen worden. Es ist ein Homologes des im Goldlacksamen enthaltenen Cheirolins, das nach der Formel $C_5H_9O_2NS_2$ zusammengesetzt ist.

Die Ausbeute aus frischen, fetthaltigen Samen betrug höchstens 0,05 %. Aus Äther umkristallisiert, bildet Erysolin schöne, farblose Prismen (Smp. 59 bis 60°), die die Schleimhaut stark reizen. Mit alkoholischem Ammoniak liefert es einen bei 143 bis 144° schmelzenden Sulfoharnstoff. Die Verseifung mit Salzsäure führte zu der dem Erysolin zu Grunde liegenden Base aus der durch Oxydation mit Salpetersäure δ-Aminobutylmethylsulfon erhalten wurde. Erysolin hat, wie durch die Synthese des Körpers bewiesen ist, die Formel: $CH_3 \cdot SO_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot NCS$ und ist also δ-Thiocarbimidobutylmethylsulfon.

453. Goldlackblütenöl.

Aus den Blüten des Goldlacks (*Cheiranthus cheiri* L.) hat Kummert-E.[3]) durch Extraktion mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln ein dunkel gefärbtes Extrakt von salbenartiger Beschaffenheit erhalten. Durch Behandlung mit starkem Alkohol wurde das Extrakt von Wachs und Pflanzenfetten befreit und sodann mit Wasserdampf destilliert. Das auf diese Weise in einer Ausbeute von 0,06 % gewonnene Öl hatte folgende Eigenschaften: Siedend 40 bis 150° (3 mm), $d_{15°}$ 1,001, S. Z. 0,35, E. Z. 20,0, V. Z. 20,35. In konzentriertem Zustand roch das Öl unangenehm, stark verdünnt gab es den Geruch der Blüten naturgetreu wieder.

---

[1]) J. J. Blanksma, Pharm. Weekblad 51 (1914), 1383; Chem. Zentralbl. 1915, I. 262.

[2]) Liebigs Annalen 392 (1912), 1.

[3]) Chem.-Ztg. 35 (1911), 667.

Bei der Destillation im Vakuum bei 3 mm gingen nur kleine Mengen unter 40° siedender Substanzen über. Es waren unangenehm riechende Körper, wahrscheinlich senfölartige Verbindungen[1]). Die höher siedenden Anteile lieferten mit Semicarbazid eine Spur eines Semicarbazongemisches, das mit Oxalsäure zersetzt wurde. Hierbei machte sich ein Geruch nach Weißdorn und Veilchen bemerkbar, was vielleicht auf die Anwesenheit von Anisaldehyd und Iron deutet.

Durch Behandlung des von Ketonen und Aldehyden befreiten Öls mit Phthalsäureanhydrid wurden Nerol (Smp. des Diphenylurethans 50°), Geraniol (Smp. des Diphenylurethans 82°) und Benzylalkohol (Smp. der Phthalestersäure 106°) nachgewiesen. Ferner ist im Öl Linalool (Smp. des Phenylurethans 65°) vorhanden. In der Verseifungslauge fand Kummert nach Entfernung von Spuren von Phenolen (vielleicht p-Kresol) und Lactonen (vielleicht cumarinartigen Verbindungen), Essigsäure, Salicylsäure (Smp. 156°) und Anthranilsäure (Smp. 145°).

Die höchstsiedenden Fraktionen rochen deutlich nach Indol, sie wurden mit der dreifachen Menge Äther vermischt und mit Schwefelsäure ausgefällt. Aus dem durch warme Sodalösung zersetzten Niederschlag isolierte Kummert Anthranilsäuremethylester. Die vom Ester befreiten Basen wurden in Petroläther mit Pikrinsäure versetzt, wobei sich ein rotes Pikrat bildete, aus dem bei der Zersetzung mit Sodalösung Indol (Smp. 52°) sowie eine geringe Menge nach Pyridin riechender Basen erhalten wurden.

454. Goldlacksamenöl.

Aus Goldlacksamen hat P. Wagner[2]) einen schwefelhaltigen Körper gewonnen, den er Cheirolin nannnte. Diese Verbindung ist später von W. Schneider[3]) untersucht worden, der in ihr ein Senföl, γ-Thiocarbimidopropylmethylsulfon, $CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:C:S$, erkannt hat.

Zur Gewinnung des Cheirolins, das außer in den genannten Samen auch in denen von *Erysimum arkansanum* Nutt. (*E. asperum* DC.) vorkommt, werden die Goldlacksamen zuerst mit Äther

[1]) Vielleicht ähnliche, wie die im Samen gefundenen; s. unten.

[2]) Chem.-Ztg. **32** (1908), 76.

[3]) Liebigs Annalen **375** (1910), 207.

extrahiert, wodurch das fette Öl entfernt wird, und sodann nach Zusatz von 5%iger wäßriger Sodalösung (zur Zersetzung der glucosidartigen Cheirolinverbindungen) mit Äther ausgeschüttelt. Das in der ätherischen Lösung befindliche Cheirolin beträgt etwa 1,6 bis 1,7% der angewendeten Samen. Das reine Produkt kristallisiert aus Äther in farb- und geruchlosen, optisch inaktiven Prismen vom Smp. 47 bis 48°; Sdp. um 200° (3 mm); es zersetzt sich bei der Destillation unter Atmosphärendruck. Die Schleimhäute reizt Cheirolin stark. Bei der Verseifung zerfällt es quantitativ in Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und γ-Aminopropylmethylsulfon (Smp. 44°; Smp. des Chlorhydrats 146°; Smp. des Pikrats 190 bis 192°), das ein bei 150 bis 152° schmelzendes quartäres Jodmethylat liefert, ein Beweis für den primären Charakter des Stickstoffs im γ-Aminopropylmethylsulfon. Wird Cheirolin mit Quecksilberoxyd behandelt, so entsteht bei der Einwirkung von 1/2 Mol. dieses Reagens Di-(γ-methylsulfonpropyl)sulfoharnstoff (Smp. etwa 125°) bei der erneuten Behandlung mit Quecksilberoxyd resultiert Di-(γ-methylsulfonpropyl)harnstoff (Smp. 172°).

Das Cheirolin ist im Goldlacksamen als Glucosid enthalten. Um dieses zu gewinnen[1]), extrahiert man entfettete Goldlacksamen mit Alkohol und entfernt aus der alkoholischen Lösung die Verunreinigungen durch vorsichtige Behandlung mit Bleioxyd und Bleiessig. Das Glucocheirolin bildet Nädelchen der Formel $C_{11}H_{20}O_{11}NS_2K + H_2O$ vom Smp. 158 bis 160°; es löst sich sehr leicht in Wasser, aber nur spurenweise in heißem absolutem Alkohol, und ist optisch linksdrehend: $[\alpha]_{D27°}$ — 21,09 bis — 21,56° in wäßriger Lösung. Das Kristallwasser haftet sehr fest und entweicht erst nach mehrtägigem Erhitzen im Vakuum von 15 mm über Phosphorpentoxyd auf 98°.

Glucocheirolin ist ein vollkommenes Analogon des Sinigrins. Ebenso wie dieses wird es durch das Enzym Myrosin glatt zerlegt unter Bildung von Cheirolin; beim Kochen in salzsaurer Lösung mit Bariumchlorid spaltet es allmählich quantitativ ein Molekül Schwefelsäure ab, und mit Silbernitrat liefert es in wäßriger Lösung unter Abspaltung von einem Molekül d-Glucose eine dem

[1]) W. Schneider u. W. Lohmann, Berl. Berichte 45 (1912), 2954. — W. Schneider u. A. Schütz, ebenda 46 (1913), 2634.

Senfölsilbersulfat analoge Silberverbindung, das Cheirolinsilbersulfat von der Zusammensetzung $C_5H_9O_2NS_2, Ag_2SO_4 + H_2O$. Beim Kochen mit wäßrigen Lösungen von Chloriden liefert diese Silberverbindung glatt Cheirolin. Auf Grund dieser Reaktionen weisen Schneider und Schütz dem Cheirolin eine ähnliche Konstitution zu, wie sie Gadamer für das Sinigrin wahrscheinlich gemacht hat, und die sich durch die Formel $CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:C\langle{}^{S \cdot C_6H_{11}O_5}_{O \cdot SO_2 \cdot OK}$ wiedergeben läßt.

Beim Behandeln des durch Äther-Extraktion aus den Samen gewonnenen fetten Öls mit Wasserdampf erhielten M. Matthes und W. Boltze[1]) 0,0073% (auf die Samen berechnet) eines farblosen, ätherischen Öls von an Wasserfenchel erinnerndem Geruch. Sdp. 120 bis 125° (15 mm); d_{15° 0,9034; $[\alpha]_D$ — 12,73°; n_{D20° 1,6920 (?). Kaliumpermanganat und Brom wurden von dem Öl sofort entfärbt. Bei der Verbrennung wurden 85,68% Kohlenstoff und 11,56% Wasserstoff gefunden.

Familie: RESEDACEAE.

455. Resedablütenöl.

Bei der Wasserdampfdestillation frischer Resedablüten von *Reseda odorata* L. erhält man eine Ölausbeute von nur 0,002%. Bemerkenswert ist die bei der Destillation auftretende starke Entwicklung von Schwefelwasserstoff[2]).

Resedablütenöl ist von dunkler Farbe, bei gewöhnlicher Temperatur fest und hat dieselbe Konsistenz wie Irisöl. Es riecht in sehr großer Verdünnung wie frische Resedablüten[3]).

Um das Öl in eine für den Gebrauch passendere Form zu bringen, destilliert man es mit Geraniol (1 kg Geraniol, 500 kg frische Resedablüten) und bringt das Produkt unter dem Namen Reseda-Geraniol in den Handel[4]).

Ein noch besser riechendes Produkt kann man durch Extraktion der frischen Resedablüten mit einem flüchtigen Lösungs-

[1]) Arch. der Pharm. **250** (1912), 217.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1891**, 40.

[3]) Ebenda Oktober **1893**, 43.

[4]) Ebenda Oktober **1894**, 69.

mittel[1]), etwa Petroläther, gewinnen. Alle aus frischen Blüten gewonnenen Extrakte[2]) zeichnen sich durch Natürlichkeit des Aromas aus, enthalten aber neben dem für den Geruch allein in Betracht kommenden ätherischen Öle ganz erhebliche Mengen geruchloser, z. T. in Alkohol schwer löslicher Bestandteile (Pflanzenwachse, Harze, Paraffine usw.). Von diesem geruchlosen Ballast kann das Extrakt z. T. durch Behandeln mit Alkohol, vollständiger durch Ausdestillieren mit Wasserdampf befreit werden. Bei der verhältnismäßig geringen Menge ätherischen Öls, welches im Extrakt enthalten ist, geht ein großer Teil des Öls in das Destillationswasser über, aus dem es durch Aussalzen und Ausschütteln mit Äther gewonnen wird. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende, reine ätherische Öl der Blüten enthält die Duftstoffe in konzentriertester Form.

Ein auf diese Weise in einer Ausbeute von 0,003 % gewonnenes Resedablütenöl[3]) war von gelber Farbe, besaß einen intensiven Resedageruch, erstarrte in der Kälte, fluorescierte nicht und zeigte folgende Konstanten: d_{15° 0,961, $\alpha_{D17^\circ} + 31°20'$, S. Z. 16, E. Z. 85. Mit alkoholischem Kali entwickelte das Öl ammoniakalisch riechende Basen; außerdem wurde das Vorhandensein von Aldehyden beobachtet.

456. Resedawurzelöl.

Aus den frischen Resedawurzeln erhält man bei der Destillation mit Wasserdampf 0,014 bis 0,035 % Öl.

Resedawurzelöl ist eine hellbraune, deutlich nach Rettich riechende Flüssigkeit: d_{15° 1,010 bis 1,084; $\alpha_D + 1°30'$. Es beginnt bei 255° unter starker Gasentwicklung zu sieden; selbst im Vakuum siedet es nicht unzersetzt.

Das Öl ist zuerst von A. Vollrath[4]) im Jahre 1871 in kleiner Menge durch Destillation frischer Resedawurzeln dargestellt worden. Vollrath erkannte, daß es den Charakter eines Senföls hat; seine Vermutung, daß es mit Allylsenföl identisch sei, war jedoch, wie eine Untersuchung von J. Bertram und H. Walbaum[5])

[1]) Vgl. Bd. I, S. 267.

[2]) Ausbeute 1,3 bis 1,5 %. Vgl Bd. I, S. 273.

[3]) H. von Soden, Journ. f. prakt. Chem. II. **69** (1904), 264.

[4]) Arch. der Pharm. **198** (1871), 156.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. II. **50** (1894), 555.

dargetan hat, unrichtig, denn das Senföl des Resedawurzelöls ist Phenyläthylsenföl, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2NCS$.

Phenyläthylsenföl riecht genau wie das Resedawurzelöl. Beim Erwärmen mit Ammoniak entsteht aus ihm der schön kristallisierende, bei 137° schmelzende Sulfoharnstoff,

$$NH_2 \cdot CS \cdot NHC_2H_4 \cdot C_6H_5.$$

Wird der Sulfoharnstoff mit Silbernitrat und Barytwasser behandelt, so bildet sich Schwefelsilber und Phenyläthylharnstoff in langen feinen Nadeln vom Smp. 111 bis 112°. Erhitzt man Phenyläthylsenföl mit konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr, so erhält man das in Blättchen kristallisierende Chlorhydrat des Phenyläthylamins vom Smp. 217°. Mit Oxalsäureäthyläther vereinigt sich das Phenyläthylamin zu dem bei 186° schmelzenden Diphenyläthyloxamid.

Alle diese Derivate des Phenyläthylsenföls wurden von Bertram und Walbaum sowohl aus Resedawurzelöl als auch aus dem synthetisch aus Phenyläthylamin und Schwefelkohlenstoff hergestellten Phenyläthylsenföl[1]) dargestellt und in jeder Beziehung übereinstimmend gefunden.

Familie: CRASSULACEAE.

457. Öl von Sedum telephium.

In den Blättern, Stengeln und Wurzeln von *Sedum telephium* L. ist nach M. Bridel[2]) ein Glucosid vorhanden, das sich durch Emulsin in ätherisches Öl und Glucose spalten läßt. Die Pflanze wurde zur Zeit der Blüte gesammelt. Das Glucosid wurde als farbloser Extrakt erhalten, der gereinigt folgende Eigenschaften hatte: $[\alpha] - 28° 57'$, löslich in Wasser und in Chloroform. Bei Behandlung mit 3%iger Schwefelsäure schied das Glucosid ein rötliches, nach Cineol und Terpineol riechendes Öl ab. Unter der Einwirkung von Emulsin entwickelte sich ein angenehm aromatischer Geruch nach Geraniol. Der entstehende riechende Körper konnte durch Ausschütteln mit Äther als öliges Produkt gewonnen werden.

Auf Grund dieser Beobachtungen nahm der Autor an, daß in dem Glucosid ein dem Geraniol verwandter Riechstoff enthalten sei. Das Auftreten des Cineol- und Terpineolgeruchs bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure wäre zu erklären mit der Tatsache, daß Geraniol und verwandte Körper durch Isomerisation unter der Einwirkung von Säuren leicht in Terpenderivate wie Cineol und Terpineol übergeführt werden können.

[1]) A. Neubert, Berl. Berichte **19** (1886), 1824.
[2]) Compt. rend. **174** (1922), 186.

Familie: SAXIFRAGACEAE.

458. Johannisbeeröl.

Aus den Knospen der schwarzen Johannisbeere, *Ribes nigrum* L., gewannen Schimmel & Co.[1]) in einer Ausbeute von 0,75 % ein ätherisches Öl von folgenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8741, $\alpha_D + 2° 30'$, $n_{D20°}$ 1,48585, S. Z. 0, E. Z. 5,6, löslich in 6,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols mit leichter Trübung, die bei starker Verdünnung (1:10) verschwindet. Das Öl war von blaßgrünlicher Farbe und schien, dem Geruch nach zu urteilen, u. a. Cymol zu enthalten.

Aus den Blättern hat Huchard[2]) ein ätherisches Öl dargestellt, aus dem durch Spaltung Chinasäure sowie eine sehr aktive Oxydase entsteht. Konstanten oder sonstige Eigenschaften sind nicht angegeben; nur wird erwähnt, daß das Öl als Diuretikum wirken soll.

459. Deutsches Jasminblütenöl.

Aus den Blüten vom deutschen Jasmin (Pfeifenstrauch)[3]), vor allem von *Philadelphus coronarius* L. und auch andern *Philadelphus*-Arten, die man bei Gröba in Sachsen angebaut hatte, gewannen W. Treff, F. Ritter und H. Wittrisch[4]) durch Behandeln mit Petroläther 0,237 % „konkreten" Extrakt, 0,124 % „Pur-Extrakt" und 0,006 % ätherisches Öl. Letzteres war eine gelbliche, kräftig, spezifisch, aber anders als echtes Jasminöl riechende Flüssigkeit mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,974, $\alpha \pm 0$, S. Z. 28, E. Z. 73, Acetylzahl 224. Da das Öl schwache und der Auszug des Öls mit verdünnter Mineralsäure nach Neutralisation ziemlich kräftige Fluorescenz zeigte, ist die Anwesenheit von Anthranilsäuremethylester sehr wahrscheinlich[5]).

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 114.

[2]) Journal des Praticiens; durch The Practitioner **1909**, 428. Nach Pharmaceutical Journ. **82** (1909), 528.

[3]) Nicht zu verwechseln mit dem kultivierten spanischen Jasmin *(Jasminum grandiflorum* L., *Oleaceae)*.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. II. **113** (1926), 358.

[5]) Vgl. E. Verschaffelt, Chem. Weekblad **25** (1908), 1.

Familie: PITTOSPORACEAE.

460. Öl von Pittosporum undulatum.

Die zerquetschten Früchte des im südöstlichen Australien einheimischen, dort „Mock orange“ (falsche Apfelsine) genannten Baumes *Pittosporum undulatum* Vent., liefern nach F. B. Power und F. Tutin[1]) 0,44 % eines bei längerem Aufbewahren veränderlichen Öls: d_{15° 0,8615, $\alpha_D + 74^\circ 4'$. Die fraktionierte Destillation ergab bis 165° 4 % d-αPinen (Nitrosochlorid; Nitrolbenzylamin, Smp. 123°). Zwischen 173 und 180° gingen 75 % Limonen über (Tetrabromid, Smp. 104°) und zwischen 200 und 225° ein wahrscheinlich als ein Alkohol anzusprechender Körper, der bei der Oxydation ein cumarinartig riechendes Keton $C_9H_{14}O$ lieferte. Zwischen 263 und 274° endlich destillierte ein optisch inaktives Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (d_{15° 0,910; n_{D20° 1,5030), von dem kein einziges festes Derivat zu erhalten war, das aber auch mit keinem der bis jetzt bekannten Sesquiterpene identisch ist. Die Molekularrefraktion zeigte an, daß es bicyclisch ist und zwei Äthylenbindungen hat. Ferner ließen sich nachweisen Spuren von Palmitinsäure, Salicylsäure und einem nicht bestimmten Phenol mit Eugenolgeruch, endlich kleine Mengen von Estern der Valeriansäure, Ameisensäure und andrer Säuren. Das Öl war unlöslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols.

Durch Wasserdampfdestillation wurden aus den reifen Früchten des in den „National Botanic Gardens“ in Kirstenbosch (Südafrika) gewachsenen Baumes 0,6 % eines fast farblosen, mandarinenartig, aber weniger angenehm riechenden ätherischen Öls gewonnen, das nach einer Untersuchung im Imperial Institute[2]) in London folgende Konstanten hatte: d_{15° 0,8682, $\alpha_D + 83{,}5^\circ$, n_{D20° 1,4795, unlöslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 1,4, E. Z. 14,6, Estergehalt (berechnet als $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$) 5,1 %, E. Z. nach Actlg. 47,1, Alkoholgehalt (berechnet als $C_{10}H_{18}O$) 13,4 %. Man konnte folgende Fraktionen gewinnen: bis 173° 8 %, 173 bis 179° 67 %, 179 bis 185° 9 %, über 185° 16 %. In dem Öle wurden kleine Mengen Aldehyd oder Keton und Phenol nachgewiesen. Ferner enthielt das Öl über 75 % niedrig siedender Terpene.

[1]) Journ. chem. Soc. 89 (1906), 1083.

[2]) Bull. Imp. Inst. 25 (1927), 110.

461. Öl von Pittosporum resiniferum.

Die Früchte von *Pittosporum resiniferum* Hemsl., einem auf den Philippinen weitverbreiteten Baume, werden ihres petroleumartigen Geruchs wegen „Petroleumnüsse" genannt; schon die grünen, frischen Früchte brennen bei Annäherung eines Streichholzes mit heller Flamme. Die Untersuchung des Öls der Petroleumnüsse durch R. F. Bacon ergab[1]), im Einklang mit jenem Geruch, die Anwesenheit von Heptan und einem Dihydroterpen. Bei einem Versuch gab 1 kg frischer Früchte beim Pressen 52 g Öl, der Preßrückstand nach dem Mahlen und weiteren Pressen noch 16 g. Die Eigenschaften waren: d 0,883, n_{D30° 1,4577; andre optische Konstanten konnten nicht bestimmt werden. Das Öl war sehr dickflüssig und verharzte, in dünner Schicht ausgebreitet, schnell; in einer offnen Schale angezündet, verbrannte es mit rußender Flamme. Es destillierte bis 165° unzersetzt über, dann ging unter Zersetzung ein harzartiges Öl über.

Die niedrigste, zwischen 97 und 101° siedende Fraktion, mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeschüttelt und über Natrium destilliert, gab ein Öl von den Konstanten: $d_{4^\circ}^{30^\circ}$ 0,6752, $\alpha_D + 0$, n_{D30° 1,3840. Die Bromierung des nach Diphenylmethan riechenden Öls, das ohne Zweifel Heptan ist, führte zu n-Heptylbromid, Sdp. 178 bis 181° (93° bei 70 mm), das, mit geschmolzenem Natriumacetat und Eisessig gekocht, n-Heptylacetat, Sdp. 192°, gab.

Die Terpenfraktion vom Sdp. 150 bis 160°, dreimal über Natrium destilliert, siedete schließlich bei 158 bis 160°: $d_{4^\circ}^{30^\circ}$ 0,8252, α_{D30° (+?) 29,6°, n_{D30° 1,4587. Das flüssige Hydrochlorid hatte: Sdp. 114 bis 116° bei 34 mm, $d_{4^\circ}^{30^\circ}$ 0,9343, $\alpha_{D30^\circ} + 9°$, n_{D30° 1,4655. Die Umsetzung dieses Chlorids mit Magnesium und darauffolgende Zerlegung mit Wasser führte zu einem Kohlenwasserstoff mit den Eigenschaften: Sdp. 168 bis 170°, $d_{4^\circ}^{30^\circ}$ 0,8050, $\alpha_{D30^\circ} + 1,1°$, n_{D30° 1,4460. Auf Grund dieser Daten wurde der Kohlenwasserstoff als Hexahydro-p-cymol angesehen, der Kohlenwasserstoff des ursprünglichen Öls war demnach ein dihydriertes Terpen. Die Behandlung des Chlorids mit Magnesium und Benzaldehyd führte, wie beim Limonen und Phellandren, ebenfalls zu einem um 2 Atome Wasserstoff reicheren Kohlenwasserstoff, außerdem trat Benzoin auf.

[1]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 115.

462. Öl von Pittosporum pentandrum.

Die kleinen gemahlenen Früchte von *Pittosporum pentandrum* (Blanco) Merrill, das hauptsächlich in den Niederungen der Philippinen wächst, gaben bei der Destillation[1]) aus 16 kg 210 ccm Öl vom Sdp. 153 bis 160°, das sich nach dem Waschen mit Alkalilauge und Destillation über Natrium wie folgt verhielt: Sdp. 155 bis 160° (hauptsächlich 157 bis 160°), $d_{4°}^{30°}$ 0,8274, $\alpha_{D30°}$ (+?) 40,4°, $n_{D30°}$ 1,4620. Demnach dürfte auch dieses Öl im wesentlichen aus dem oben beschriebenen Dihydroterpen der Petroleumnüsse bestehen, Heptan aber nicht anwesend sein.

Familie: HAMAMELIDACEAE.

463. Storaxöl.

Oleum Styracis. — Essence de Styrax. — Oil of Storax.

Herkunft. Der zur Familie der *Hamamelidaceae* gehörende, bis zu 30 m hohe, platanenartige orientalische Storax- oder Styraxbaum, *Liquidambar orientale* Mill., ist in den südlichen Teilen Kleinasiens heimisch. In den Rindengeweben des Baumes scheidet sich ein wohlriechender, an der Luft harzartig erstarrender Balsam aus. Er wird durch Auskochen und Auspressen der Rinde gewonnen und bildet den *Styrax liquidus* des Handels, eine zähe, schmutzig graue oder grünlich graue, harzige Masse von eigenartig aromatischem Geruche und scharfem, gewürzigem Geschmack.

Gewinnung, Eigenschaften und Untersuchung des Storax. Über die Gewinnung des Storax berichtet P. Jeancard[2]) anläßlich einer Reise, die er 1914 nach Smyrna und in die Zentren der Storaxgewinnung in Kleinasien machte. Der Storaxbaum wird in sumpfigen Gegenden an den Flußmündungen zwischen Makri und Giova in Südwestkleinasien ausgebeutet. Um den Storax zu erhalten, muß man die Pflanze verletzen, worauf bald ein Saft ausfließt, der durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs in ein riechendes Harz verwandelt wird. Von März an beginnt man, in den Baum vertikale Einschnitte bis auf das Holz zu machen und die alten Wunden wieder aufzureißen. Dann kratzt man aller vier, später aller zwei Wochen das ausgetretene Harz zusammen mit Holz- und Rindenstücken von den wunden Stellen ab, sammelt das gewonnene Material und behandelt es in folgender Weise: In einem großen Kessel werden Holz- und Rindenstücke mit der sechs- bis siebenfachen Menge Wasser gekocht, die Abkochung wird durch einen Sack aus Ziegenhaar ge-

[1]) Bacon, *loc. cit.* 118.
[2]) Parfumerie moderne 18 (1925), 73.

gegossen und abtropfen gelassen. Zum Schluß preßt man den Inhalt des Sackes mit einer primitiven Hebelpresse aus und sammelt die ausfließende Flüssigkeit (Wasser und Balsam) in einem Petroleumkanister, läßt absitzen und trennt den Balsam von dem Wasser. Die in dem Sack zurückbleibenden Holz- und Rindenteile riechen noch stark und kommen ebenfalls in den Handel. Während junge Bäume nur einige 100 g Harz produzieren, kann man von den älteren 5 bis 6 Oka = 6,4 bis 7,7 kg gewinnen. Zu Anfang der Saison sind für 1 kg Balsam 10 kg Späne erforderlich, im Sommer nur 5 bis 6 kg. Wenn es sehr warm ist, kann man Tränen von weißem Storax gewinnen, dessen Geruch dem des gewöhnlichen Storax sehr überlegen ist. — Die Storaxwälder gehören teils Privatleuten, teils dem türkischen Staate. Sie werden ohne jede Methode und Organisation ausgebeutet. Gruppen von Arbeitern errichten eine Produktionsanlage (boutique) und gewinnen den Balsam, um ihn dann dem Eigentümer der Domäne oder Ausfuhrhändlern zu verkaufen. Die Arbeiter bekommen gewöhnlich zu Beginn der Ernte einen Vorschuß; auf diese Weise sichert sich der Eigentümer die Ernte. 1914 betrug der Durchschnittspreis für eine Oka rohen, noch Wasser und Verunreinigungen enthaltenden Balsam 6 bis 8 Piaster. Die ausgezogenen Holzstücke verkauft man im Archipel, in Griechenland und in Ägypten; sie dienen jetzt an Stelle von „Styrax en sarille“ als Brennmaterial für die Hausaltäre.

Die Gesamtproduktion an Storax betrug vor dem Kriege 100000 bis 120000 kg. Alle Produzenten und Händler behaupten, daß sie das Rohharz reinigen; aber sie geben auch zu, daß sie neben der ersten Qualität geringere Sorten, Wasser und andre Harze enthaltend, herstellen. Früher gelangte der gesamte Storax nach Rhodos, wo sich die meist jüdischen Exportfirmen befanden. Als dann die Italiener die Insel besetzten, hat man den Handel nach Smyrna, Marseille und Triest verlegt. Dort sollen neue Reinigungen das in Kleinasien angefangene Werk (der Verfälschung) vollenden. Der sogenannte Storax des Handels enthält gewöhnlich 30 bis 40 % andre Harze und Wasser. 1913/14 verteilte sich die Ausfuhr folgendermaßen: Nach Frankreich gingen 60000 bis 70000 kg, nach Triest 12000 kg, nach Holland und Deutschland 3000 bis 4000 kg; als nicht verkaufter Vorrat blieben 13000 kg.

Nach einer andern, etwas abweichenden Darstellung der Storaxgewinnung [1]) ist diese in Kleinasien auf die Distrikte zwischen Monghla (? Mughla), Kenydjeguiz und Fethya beschränkt. Die Bäume kommen kolonienweise in feuchten Tälern, manchmal auch in der Nähe der Küste vor. Im April entfernt man die Rinde und die äußeren Schichten des Splintholzes auf entgegengesetzten Seiten von den 3 bis 4 Jahre alten Stämmen. Die so vorbereiteten Oberflächen werden von Mai bis Mitte Juni aller 8 Tage mit Hilfe eines Messers mit krummer, 4 cm langer Klinge abgekratzt, später jeden vierten und im Juli und August jeden zweiten Tag. Wenn Mitte November die Regenzeit beginnt, setzt man mit der Gewinnung aus. In dieser Weise bearbeitet man die Bäume jährlich 7 bis 8 Monate lang, bis die Dicke des Stammes zwischen den beiden verletzten Seiten ein Minimum von 3 bis 4 cm erreicht hat. Dann läßt man den Baum 3 bis 4 Jahre in Ruhe, um ihn hierauf noch einmal auszubeuten

[1]) L'Agronomie coloniale **15** (1926), 165. Nach Perfum. Record **18** (1927), 222.

und ihn schließlich als Feuerholz zu verwerten. Das abgekratzte Harz wird jeden Abend mit Wasser ausgekocht und durch grobes Sacktuch gepreßt. Man trennt das Harz von dem Wasser und bringt den noch 25 bis 30 % Wasser enthaltenden Storax zum Verkauf nach Rhodos. Ein Aufseher und 4 Arbeiter können täglich 500 Bäume bearbeiten. Aus manchen 450 bis 500 ha umfassenden Wäldern, die teils der Regierung, teils Großgrundbesitzern gehören, gewinnt man in normalen Jahren etwa 7800 kg Storax. — Auf Rhodos wird der Storax von Wasser und andern Fremdkörpern befreit, oft aber auch mit Fichtenharz und Terpentinöl verfälscht. Im Jahre 1925 erzielte man für 1 Oka[1]) Storax 100 Piaster (= 2 s. 3 d.).

Bei der außerordentlich häufigen Verfälschung des Storax ist dessen gründliche Untersuchung unerläßlich.

Zur Prüfung des Storax auf Reinheit benutzt C. Ahrens[2]) dessen teilweise Löslichkeit in Petroläther. Nachdem der zu untersuchende Balsam mit Hilfe von Filtrierpapier möglichst von anhaftendem Wasser befreit worden ist, werden 4 bis 5 g (genau gewogen) mit etwa der gleichen Menge ausgewaschenem Sand verrieben und hierauf in einer Reibschale solange mit immer neuen Mengen Petroläther (Sdp. 70°; d_{15° 0,65) durchgeknetet, bis dieser nichts Lösliches mehr aufnimmt. Das Durchkneten ist bei der Zähigkeit der Masse zunächst etwas mühsam, nach mehrmaligem Durcharbeiten mit Benzin wird die Masse aber allmählich krümelig und schließlich pulverig und leicht zerreibbar. Die vereinigten Petrolätherauszüge (350 bis 400 ccm) werden in 2 Portionen in einen gewogenen weithalsigen Kolben von etwa 250 ccm Inhalt filtriert und der Petroläther auf dem Wasserbade möglichst vollständig abdestilliert. Hierauf stellt man den Kolben auf einen geheizten Trockenschrank, um die letzten Reste des Petroläthers zu entfernen, was man durch Verteilung des Inhalts an der Kolbenwandung beschleunigt. Man setzt das Trocknen solange fort, bis Gewichtskonstanz erreicht ist, was von Viertelstunde zu Viertelstunde kontrolliert wird.

Bei reinem Storax ist der so erhaltene Rückstand hellgelb, sehr dickflüssig, von angenehmem Geruch und stark lichtbrechend. Starke Verfälschung mit Kolophonium macht sich durch die dunkle Farbe, sowie dadurch bemerkbar, daß der Rückstand nicht mehr fließt.

Zur weiteren Prüfung des Storax wird die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl des Petrolätherextraktes empfohlen. Der Rückstand wird in etwa 30 ccm kalten neutralen 95 %igen Alkohols gelöst und die Lösung zur Feststellung der Säurezahl zunächst mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge neutralisiert. Zur Ermittlung der Esterzahl werden weitere 25 ccm Lauge zugesetzt, der gut verschlossene Kolben 24 Stunden beiseite gestellt und die nicht verbrauchte Lauge sodann mit Halbnormal-Schwefelsäure zurücktitriert.

Bei einer Reihe von Storaxproben fand Ahrens einen Petrolätherextrakt von 37,6 bis 47,7 % der Originaldroge. Seiner Ansicht nach kann man von einer guten Handelsware verlangen, daß sie zwischen 37,6 und 56 % in Petrol-

---

[1]) Offiziell 1 Oka = 1 kg, üblich 1 Oka = 1,283 kg.

[2]) Zeitschr. f. öff. Chem. 18 (1912), 267; Apotheker-Ztg. 27 (1912), 651.

äther lösliche Anteile enthält. Die von ihm ermittelten Säurezahlen der Petrolätherextrakte lagen zwischen 36,6 und 62,9, die Verseifungszahlen zwischen 193,9 und 199,6.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes von Storax empfiehlt Ahrens folgendes indirekte Verfahren, das genauer sein soll als die übliche direkte Bestimmungsmethode: Eine genau gewogene Menge (4 bis 5 g) Storax wird mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat und Äther in einer Reibschale angerieben, die ätherische Lösung durch ein gewogenes Filter in einen 100 ccm-Kolben filtriert, Schale und Filter mit Äther sorgfältig nachgewaschen und das Filtrat zu 100 ccm aufgefüllt. Nachdem die ätherische Lösung noch mehrere Stunden über etwas wasserfreiem Natriumsulfat gestanden hat, werden 50 ccm davon in einem gewogenen Kolben eingedampft und der Verdampfungsrückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ebenso trocknet man das oben erwähnte Filter, nachdem das Natriumsulfat durch Auswaschen mit Wasser entfernt ist. Der gegenüber der angewandten Storaxmenge vorhandene Gewichtsverlust entspricht dem Wassergehalt des Storax.

Nach P. Bohrisch[1]), der sich ebenfalls sehr eingehend mit der Untersuchung des Storax beschäftigte, ist die quantitative Bestimmung der Zimtsäure von Wichtigkeit, wozu man das Verfahren von C. A. Hill und T. T. Cocking[2]) anwendet: 2,5 g Balsam werden durch einstündiges Erhitzen mit 25 ccm alkoholischer Halbnormal-Kalilauge und 20 ccm Alkohol verseift. Sodann wird der Alkohol abgedampft und die verseifte Masse in 50 ccm Wasser gelöst. Die wäßrige Lösung wird mit 20 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherische Schicht nach dem Absetzen vom Wasser getrennt, mit 5 ccm Wasser gewaschen und das Waschwasser zu der übrigen wäßrigen Lösung gegossen. Jetzt wird die wäßrige Lösung sauer gemacht und viermal mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird mit Wasser gewaschen, wonach der Äther abdestilliert und der Rückstand mit 100 ccm Wasser am Rückflußkühler 1/4 Stunde gekocht wird. Aus der abfiltrierten heißen Flüssigkeit setzt sich in der Kälte die Zimtsäure ab. Mit dem Filtrat der ausgeschiedenen Zimtsäure wird der Rückstand nochmals ausgekocht, und diese Behandlung wird solange wiederholt, bis keine Zimtsäure mehr in Lösung geht. Die auf einem Filter gesammelte Säure wird ausgepreßt und entweder über Schwefelsäure getrocknet und gewogen oder in alkoholischer Lösung mit Zehntelnormal-Natronlauge titriert. Da sich die Zimtsäure etwas in Wasser löst, wird der gefundenen Menge 0,03 g Säure hinzugerechnet. Auf diese Weise wurden in guten Storaxmustern 21,6 bis 30,68 % Zimtsäure gefunden.

Eine andere Methode zur Bestimmung der Zimtsäure wird von L. van Itallie und H. J. Lemkes[3]) empfohlen.

Man kocht 1 g Storax mit 20 ccm alkoholischer Halbnormal-Kalilauge eine Stunde lang am Rückflußkühler, dampft die Mischung auf dem Wasserbade ein und löst den Rückstand in 25 ccm Wasser, schüttelt die wäßrige Flüssigkeit in einem Scheidetrichter mit 20 ccm Äther aus, sammelt die

---

[1]) Pharm. Zentralh. **61** (1920), 275.

[2]) Chemist and Druggist **80** (1912), 412.

[3]) Pharm. Weekblad **55** (1918), 142; Apotheker-Ztg. **33** (1918), 110.

wäßrige Flüssigkeit, schüttelt die ätherische Schicht zweimal mit je 5 ccm Wasser aus und vereinigt die wäßrigen Flüssigkeiten in einem Kolben von 1000 ccm. Man verdünnt mit Wasser auf etwa 950 ccm, setzt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure zu, bringt mit Wasser auf 1000 ccm und filtriert. Zu 100 ccm Filtrat gibt man 10 ccm Zehntelnormal-Kaliumbichromatlösung, 1 g Kaliumbromid und 5 ccm Schwefelsäure, läßt 15 Minuten stehen, gibt dann 1 g Kaliumjodid zu und titriert nach 5 Minuten mit Zehntelnormal-Thiosulfatlösung. Von dieser dürfen nicht mehr als 6,5 ccm verbraucht werden. Jedes Kubikzentimeter verbrauchter Kaliumbichromatlösung entspricht 7,4 mg Zimtsäure.

Die wichtigste Grundlage für die Beurteilung der Reinheit des Storax bildet eine Arbeit von O. Anselmino, R. Seitz und E. Bodländer[1]). Sie untersuchten 15 authentische Proben von unverfälschtem Storax aus der Provinz Aidin (Kleinasien), eine aus Rhodos und außerdem zur Kontrolle 10 aus Großdrogenhandlungen Deutschlands gelieferte Muster mit folgendem Ergebnis:

	S. Z.	V. Z.	E. Z.	E. Z. : S. Z.
Authentischer Storax aus Kleinasien	45 bis 61	125 bis 147	79 bis 92	1,4 bis 1,9
Auf wasserfreie Droge berechnet	64 „ 80	178 195	107 „ 122	—
Aus dem Handel entnommene Proben	87 „ 99	130 161	41 „ 61	0,5 bis 0,7
Auf wasserfreie Droge berechnet	104 „ 120	165 193	52 „ 74	—

Ferner wurden an dem echten, kleinasiatischen Storax folgende Konstanten festgestellt: Trockenverlust 25,5 bis 32,5 %, Wassergehalt 22,3 bis 31,5 %, alkohol-löslicher Teil 64,8 bis 72,9 %, alkohol-unlöslicher Teil 1,0 bis 3,0 %, Gesamt-Zimtsäure absolut 14,6 bis 19,4 %, auf wasserfreie Droge berechnet 21,3 bis 25,89 %, freie Zimtsäure absolut 0,08 bis 4,43 %, Phenole 19,93 bis 29,42 %. — Trotz der verschiedenen Herkunft — aus Rhodos und Aidin — war ein wesentlicher Unterschied bei den einzelnen authentischen, direkt bezogenen Proben nicht wahrzunehmen. Da die Grenzen, innerhalb derer sich die gegebenen Kennzahlen bewegten, enge waren, könnten nach Ansicht der Verfasser diese Kennzahlen als genügende Charakteristik für Rohstorax angesehen werden[2]). Besonders wichtig ist der Unterschied in dem Verhältnis der Esterzahl zur Säurezahl. Während dieses Verhältnis bei den unverfälschten Storaxproben 1,4 bis 1,9 betrug, differierte diese Verhältniszahl bei den rohen Handelssorten zwischen 0,5 und 0,7, bei den absichtlich von den Verfassern mit Kolophonium oder Terpentin verfälschten Proben zwischen 0,67 und 0,71. Demnach schienen die von den Autoren untersuchten Handelssorten mit Kolophonium oder Terpentin versetzt gewesen zu sein. Einzelne Sorten enthielten offenbar noch Beimengungen von fettem Öl.

---

[1]) Arbeiten a. d. Reichsgesundheitsamte **57** (1926), 162.

[2]) Natürlich müßten dann stets die von Anselmino angegebenen Untersuchungsmethoden genau innegehalten werden. — Die Ergebnisse bei der Prüfung von Storax fallen wohl vor allem deswegen so verschieden aus, weil die Untersuchung nach verschiedenen Methoden vorgenommen werden kann und vorgenommen wird. Eine Vereinheitlichung des Untersuchungsganges wäre darum gerade für Storax sehr wünschenswert. Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 143.

Storax liefert bei der Destillation mit Wasser 0,5 %, bei Anwendung gespannter Dämpfe über 1 % ätherisches Öl. Wird mit Zusatz von Ätznatronlauge gearbeitet, so werden bedeutend höhere Ausbeuten erzielt.

Eigenschaften des Storaxöls. Storaxöl ist eine hellgelbe bis dunkelbraune, angenehm riechende Flüssigkeit, die je nach der angewandten Destillationsart sehr verschieden ausfällt. Wenn die Kohlenwasserstoffe reichlicher vertreten sind, ist das Öl leichter als Wasser, bei größerem Gehalt an Alkoholen und Zimtsäureestern aber sinkt es im Wasser unter. Das spez. Gewicht schwankt daher zwischen 0,89 und 1,06; α_D — 38° bis + 0° 30′; $n_{D20°}$ 1,53950 bis 1,56528; S. Z. 0,5 bis 33; E. Z. 0,5 bis 130; löslich in 1 Vol. 70 %igen Alkohols, bei Zusatz von 2 bis 5 Vol. tritt meist Opalescenz ein; in 80 %igem Alkohol ist es in jedem Verhältnis löslich, doch zeigt auch hier die verdünnte Lösung oft Opalescenz. Öle mit hoher Esterzahl sind weniger leicht löslich.

Zusammensetzung. Der eigentümliche, etwas an Petroleum erinnernde Geruch des Storaxöls rührt von seinem Gehalt an Styrol[1]) her.

Styrol oder Phenyläthylen $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$ siedet bei 146°, ist optisch inaktiv und läßt sich durch sein bei 74° schmelzendes Dibromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, identifizieren. (Vgl. Bd. I, S. 308.)

Die Drehung des Storaxöls ist nach van't Hoff[2]) auf einen sauerstoffhaltigen, Styrocamphen genannten Körper der Formel $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$ zurückzuführen.

Von den übrigen Bestandteilen des Storax gehen bei der Destillation die mehr oder weniger flüchtigen Zimtsäureester des Äthyl-[3]), Benzyl (?)-[4]), Phenylpropyl-[3]) und Zimtalkohols[3]) (Styracin) und deren Komponenten, hauptsächlich Phenylpropyl- und Zimtalkohol, sowie Vanillin[5]) teilweise mit in das Öl über.

Eine Untersuchung des Storax von A. Tschirch und L. van Itallie[6]) bestätigte die Richtigkeit der Angaben von Millers und K. Dieterichs.

[1]) E. Simon, Liebigs Annalen **31** (1839), 265.
[2]) Berl. Berichte **9** (1876), 5.
[3]) W. von Miller, Liebigs Annalen **188** (1877), 184.
[4]) A. Laubenheimer, ebenda **164** (1872), 289.
[5]) K. Dieterich, Pharm. Zentralh. **37** (1896), 425.
[6]) Arch. der Pharm. **239** (1901), 506.

Aus dem Öl einer Storaxrinde isolierten H. von Soden und W. Rojahn[1]) Naphthalin (Smp. 79°).

Der von M. Henze[2]) geführte Nachweis von α-Pimarsäure und Abietinsäure im Storax ist zweifellos auf Verfälschung des untersuchten Storax mit Terpentin oder Colophonium zurückzuführen[3]).

Verfälschungen. Von Schimmel & Co.[4]) sind zwei Öle untersucht worden, die sehr stark verfälscht waren. Sie hatten nachstehende Eigenschaften:

1. $d_{15°}$ 1,0986, α_D — 1° 55′, $n_{D20°}$ 1,56149, S. Z. 0,5, E. Z. 239,9, löslich mit Opalescenz in 2 Vol. 80%igen Alkohols.

2. $d_{15°}$ 0,8731, α_D + 19° 20′, $n_{D20°}$ 1,47763, S. Z. 0,1, E. Z. 5,0, löslich mit Trübung in 5 bis 6 Vol. 90%igen Alkohols.

Das erste Öl machte sich durch sein hohes spezifisches Gewicht verdächtig, während die ganz enorme Esterzahl ohne weiteres auf eine Verfälschung hinwies. Bei der genaueren Untersuchung stellte sich heraus, daß das Öl nichts weiter als ein mit Styrol parfümiertes Benzylbenzoat war, denn bei einer Destillation unter 4 mm Druck wurden zwischen 35 und 40° etwa 5% Vorlauf mit dem charakteristischen Geruch des Styrols erhalten, während etwa 90% des gesamten Öls fast einheitlich bei 156 bis 157° übergingen und durchweg die Konstanten von Benzylbenzoat zeigten: $d_{15°}$ 1,1246, $n_{D20°}$ 1,57000, Erstp. + 18,1°, E. Z. 262,3.

Umgekehrt hatte das zweite Öl ein sehr niedriges spezifisches Gewicht, auch zu kleinen Brechungsindex, dabei aber viel zu hohe Rechtsdrehung. Der naheliegende Verdacht, daß man es auch hier mit einem verfälschten Öl zu tun hatte, wurde durch das Siedeverhalten bestätigt. Eine Destillationsprobe ergab nämlich eine Fraktion von etwa 45%, die bei 757 mm Druck zwischen 156 und 160 überging und aus α-Pinen bestand ($d_{15°}$ 0,8668; α_D + 21° 33′; $n_{D20°}$ 1,47225: Smp. des Pinennitrolbenzylamins 121,5). Da dieser Kohlenwasserstoff bisher in Storaxölen nicht aufgefunden wurde, keinesfalls aber in größeren Mengen darin vorkommen kann, so geht aus den obigen Befunden mit unzweifel-

[1]) Pharm. Ztg. 47 (1902), 779.

[2]) Berl. Berichte 49 (1916), 162. — Schweiz. Apotheker-Ztg. 57 (1919), 351.

[3]) van Itallie u. Lemkes s. Anm. 3 auf S. 784. — A. Tschirch, Schweiz. Apotheker-Ztg. 57 (1919), 355.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 110.

hafter Sicherheit hervor, daß das Öl in ganz unerhörter Weise mit Terpentinöl verfälscht war.

464. Öl aus amerikanischem Storax oder Hondurasbalsam.

Herkunft. Früher hielt man den amerikanischen Storax und den Hondurasbalsam, der auch als Weißer Perubalsam bezeichnet wurde, für verschiedene Erzeugnisse. Seitdem man aber weiß, daß beide aus demselben Lande, nämlich Honduras, kommen, daß die Balsame gleiche Eigenschaften und die daraus gewonnenen Öle dieselbe Zusammensetzung haben, liegt keine Veranlassung vor, diese Unterscheidung aufrecht zu erhalten, vielmehr ist anzunehmen, daß alle bisher untersuchten Storaxbalsame amerikanischer Herkunft ein und dasselbe Produkt gewesen sind.

Den amerikanischen Storax liefert *Liquidambar styraciflluum* L., und es war bekannt, daß der Hondurasbalsam ebenfalls von einer *Liquidambar*-Art[1]) herrührte.

Liquidambar styraciflluum L. wächst in den mittleren und südlichen nordamerikanischen Unionstaaten, in Mexiko und Zentralamerika. Der honigdicke, harzige Balsam sondert sich aus dem Splintholze unter der Stamm- und Zweigrinde in Beulen oder Taschen ab und fließt von selbst oder infolge von Einschnitten aus, reichlich indessen nur in heißen Klimaten, und kommt daher meistens aus den zentralamerikanischen Ländern in den Handel[2]). Das Zentrum der Storaxgewinnung ist die weitere Umgebung des Städtchens Santa Bárbara in Honduras. Von dort wird der Storax als *Liquidambar* oder einfach als Balsam über den Hafen Puerto Cortés in den Verkehr gebracht[3]).

Gewinnung und Eigenschaften des Balsams. Eine ausführliche, mit zwei Abbildungen versehene Beschreibung der Gewinnung des Balsams in Mittelamerika verdanken wir F. E. Watermeyer[4]).

[1]) A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. 2. Aufl. Bd. I. S. 322. Leipzig 1906.

[2]) Kalm, Reise nach dem nördlichen Nordamerika in den Jahren 1748 bis 1749. Göttingen 1754. Bd. 1, S. 294 u. 566; Bd. 3, S. 131. — Schöpf, *Materia medica Americana*. Erlangae 1787. Vol. 1, p. 170. — Schöpf, Reise durch einige der mittleren und südlichen Vereinigten Staaten. 1783 bis 1784. Erlangen 1787. Bd. 1, S. 415. — C. Mohr, Pharm. Rundsch. (New York) **13** (1895), 57.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 73.

[4]) Americ. Perfumer **14** (1919), 161.

Hoch in den Bergen von Honduras (Mittelamerika) erstrecken sich weite Wälder, die aus dem amerikanischen Storaxbaum bestehen, dessen wertvolles Sekret bei den Mexikanern und Kreolen unter dem Namen „Copalme“ bekannt ist. Da die Wälder außerordentlich schwer zugänglich und die der Balsamgewinnung entgegenstehenden Schwierigkeiten außerordentlich groß sind, so verstehen sich nur die allerärmsten Indianer zu dieser Arbeit. Die Eingeborenen arbeiten in der Regel in Gruppen zu vier Mann.

Im allgemeinen findet sich nur auf alle Hundert Quadratyards (82 qm) ein Baum, der das Anzapfen lohnt; die andern Stämme enthalten keinen Balsam wegen ihres Alters oder sonstiger Wachstumsbedingungen. Der balsamhaltige Baum ist leicht an den erwähnten Auswüchsen zu erkennen, doch bedarf es besonderer Erfahrung, um an deren Aussehen zu beurteilen, ob die „Tasche“ wirklich Balsam enthält. Der Inhalt einer Tasche schwankt zwischen 1 und 4 Flaschen zu je 2 Pfd.

Sind solche Taschen am unteren Teil des Stammes, so braucht der Baum nicht gefällt zu werden; oft sind sie aber hoch oben am Stamm, und dann muß der Baum umgehauen werden.

Wenn der Baum gefällt ist, werden Einschnitte in den Auswuchs geführt und, wie beim Gummibaum, eine schmale Rinne eingesetzt, auf der der flüssige Balsam sich langsam in einen Behälter ergießt. Ist letzterer vollgelaufen, so wird er in einen größeren von rund 25 Flaschen = 50 Pfd. umgefüllt.

Nunmehr beginnt der schwierigste Teil des Unternehmens: das Herausschaffen dieser 50-Pfd.-Gefäße aus dem Urwald, was nur durch den Transport dieser Behälter auf den Schultern der Eingeborenen geschehen kann. Oft müssen sie 16 bis 20 km weit getragen werden, bis sie auf den Rücken von Maultieren weitergeschafft werden können.

Echter amerikanischer Storax bildet in frischem Zustand eine klare, gelbbraune, halbflüssige, honigartige Masse; das gereinigte Material ist etwas dickflüssiger. Alter, hart gewordener Balsam wird stellenweise gesammelt und als Kaugummi verwendet. Eine authentische, in Durham County, Nord-Carolina, im März 1917 gesammelte Probe enthielt folgende Bestandteile: 22,37 % ätherisches Öl, 0,32 % Asche, 5,24 % in Äther unlösliche Bestandteile, 6,64 % in Alkohol unlösliche Bestandteile, 22,86 % Cinnamein, 34,76 % Harzester, 2,11 % Harzsäure, 12,65 % freie Zimtsäure und 28,02 % freie Säure. Die Säurezahl betrug 68,7, die Esterzahl 62,9[1]).

Ein Durchschnittsmuster des Balsams von Honduras gab nach Watermeyer bei der Untersuchung folgende Werte: Glührückstand nur Spuren; gereinigter Balsam 85 %; dessen S. Z. 41; seine V. Z. 179.

Die Eigenschaften eines sogen. Hondurasbalsams[2]) waren: d_{15° 1,0932, $\alpha_D + 6^\circ 22'$, n_{D20° 1,59407, E. Z. (heiß) 151,0, V. Z. (kalt) 163,7, während eine andere Probe nach dem Entwässern und Filtrieren folgende Konstanten zeigte: d_{15° 1,0977, $\alpha_D + 11^\circ$, n_{D20° 1,59485, S. Z. 33,6, E. Z. 139. Sie war bei gewöhnlicher Temperatur eine klare, bernsteingelbe, etwas zähflüssige Masse[3]).

[1]) S. Jordan, Journ. ind. eng. Chemistry **9** (1917), 770. — Americ. Journ. Pharm. **89** (1917), 581.

[2]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 73.

Unverfälschte Präparate des amerikanischen Storax scheinen kaum zu haben zu sein, denn von 12 Handelsmustern, die Jordan[1]) untersucht hat, entsprach nicht ein einziges den an amerikanischen Storax zu stellenden Anforderungen. Als Verfälschungsmittel wurden u. a. Kolophonium, Ricinusöl und extrahierter Storax erkannt.

Bei der Destillation des Balsams erhielten Schimmel & Co. 15 bis 20 % ätherisches Öl.

Eigenschaften des Öls. Beim Kochen des Balsams mit wäßriger Kalilauge ging mit den Wasserdämpfen ein angenehm riechendes Öl von dunkler Farbe über. Konstanten: $d_{15°}$ 1,002, $\alpha_D + 1° 10'$, $n_{D20°}$ 1,54429, S. Z. 1,8, E. Z. 8,4, E. Z. nach Actlg. 243,6. Das Öl destillierte im Vakuum bei 4 mm zwischen 23 und 111°[2]).

Zusammensetzung. Das aus amerikanischem Storax gewonnene Öl enthält nach W. von Miller[3]) Styrol (Dibromid, Smp. 73°). Im Storax selbst wurden außer Vanillin und Zimtsäurezimtester (Styracin) nur Zimtsäurephenylpropylester, aber weder Zimtsäureäthylester noch Zimtsäurebenzylester[4]) aufgefunden.

Der Hondurasbalsam ist von H. Thoms und A. Biltz[5]), sowie von A. Hellström[6]) als weißer Perubalsam beschrieben und untersucht worden. Weitere Arbeiten über seine Zusammensetzung sind von M. Burchhardt[7]) und von A. Tschirch und J. O. Werdmüller[8]) ausgeführt worden.

Von flüchtigen Bestandteilen enthält der Hondurasbalsam nach den oben aufgeführten Untersuchungen: freie und veresterte Zimtsäure, Zimtalkohol, Phenylpropylalkohol, Kohlenwasserstoffe C_8H_8, C_8H_{10}, C_9H_{12} und ein bei 261 bis 262°

[1]) S. Jordan, Journ. ind. eng. Chemistry **9** (1917), 770. — Americ. Journ. Pharm. **89** (1917), 581.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1921**, 73.

[3]) Arch. der Pharm. **220** (1882), 648.

[4]) Vgl. auch A. Tschirch und L. van Itallie, ebenda **239** (1901), 532.

[5]) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. **42** (1904), 943.

[6]) Arch. der Pharm. **243** (1905), 218.

[7]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **43** (1905), 238; Chem. Zentralbl. **1905**, I. 1705.

[8]) Arch. der Pharm. **248** (1910), 420.

siedendes Sesquiterpen. Alle diese Körper und außerdem Styrol sind auch von Schimmel & Co. in dem ätherischen Öl nachgewiesen worden.

Es sind also in den beiden Balsamen dieselben Bestandteile enthalten. Das im amerikanischen Balsam in kleiner Menge gefundene Vanillin ist im Hondurasbalsam bisher nicht beobachtet worden; sein Nachweis dürfte aber gelingen, wenn größere Mengen des Balsams in Arbeit genommen würden.

465. Öl der Blätter von Liquidambar styracifluum.

Die Blätter des amerikanischen Storaxbaumes haben einen eigentümlichen, terpentinartigen Geruch. Bei ihrer Destillation[1]) wurden 0,085 % Öl erhalten. Es ist grünlichgelb, dünnflüssig; d_{15° 0,872; α_D — 38° 45′; V. Z. 5,9; E. Z. nach Actlg. 25,2. Der Geruch des Öls ähnelt dem der Edeltannenöle; anscheinend enthält es neben Terpenen Borneol und Bornylacetat.

466. Öl aus formosanischem Storax.

Liquidambar formosana Hance ist ein auf Formosa und im südlichen China verbreiteter Baum. Zwei aus ihm gewonnene Balsame, von denen der eine (a) fest, der andre (b) halbfest und zähflüssig war, haben Tsuchihashi und Tasaki[2]) untersucht. Die Balsame hatten folgende Eigenschaften:

	a	b
Flüchtige Substanzen	1,4 %	4,6 %
Mit Wasserdämpfen flüchtige Bestandteile .	1,8 %	8,0 %
Asche	0,9 %	0,1 %
In Äther und Alkohol lösliche Bestandteile .	93,4 %	82,7 %
In Äther und Alkohol unlösliche Bestandteile	5,7 %	17,2 %
Säurezahl	43,5	34,2
Verseifungszahl	95,4	101,5

Aus dem Balsam (a), der keine Zimtsäure enthielt, konnte ein Harzalkohol vom Smp. 155 bis 161°, $[\alpha]_D + 53°$, isoliert werden, der wahrscheinlich mit dem Styresinol $C_{16}H_{26}O_2$ von Tschirch identisch ist. In Balsam (b) wurden außer 16 % Zimtsäure noch Zimtalkohol und Borneol gefunden.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1898, 58.

[2]) Chem. Umschau **26** (1919), 226; Pharm. Zentralh. **61** (1920), 275.

467. Öl der Blätter von Liquidambar formosana.

Aus Blättern und Zweigen von *Liquidambar formosana* Hance hat K. Kafuku[1]) ein Öl in einer Ausbeute von etwa 0,05 % gewonnen. Es besitzt eine blaß-grünlichgelbe Farbe und einen terpenartigen Geruch. d_{20° 0,8655; α_D — 3,3°; n_{D20° 1,4755; Viskosität bei 20° 1,69; S. Z. 0; E. Z. 5,9; E. Z. nach Actlg. 25,2. Das Öl besteht hauptsächlich aus Terpenen, von denen Camphen, α-Pinen und Dipenten mit Sicherheit nachgewiesen wurden[2]), während die Anwesenheit von β-Pinen und Phellandren wahrscheinlich gemacht wurde. Es waren auch Spuren von Aldehyden oder Ketonen vorhanden, die sich zum Teile aus den Bisulfitverbindungen nicht wiedergewinnen ließen.

468. Rasamalaholzöl.

Bei der Destillation eines aus Niederländisch-Indien stammenden, als „*Rasamala*"[3]) bezeichneten Holzes erhielten Schimmel & Co.[4]) 0,17 % ätherisches Öl.

Das Rasamalaholzöl ist bei gewöhnlicher Temperatur eine hellbraune Kristallmasse, die zwischen 30 und 40° schmilzt und im Geruch zugleich an Zimt und Rhabarber erinnert.

Den Hauptbestandteil bildet ein kristallisierender, bei 54 bis 55° schmelzender Körper, der wahrscheinlich ein Keton ist, da er mit Hydroxylamin eine Verbindung vom Smp. 106 bis 107° eingeht. Der zweite Bestandteil des Öls ist flüssig.

Nach Mitteilungen des Professors Dr. van Romburgh werden außer dem echten, aber seltenen Rasamalabaum, *Altingia excelsa* Nor. (*Liquidambar altingia* Bl.), Familie der *Hamamelidaceae,* auch verschiedene Drogen in Indien als Rasamala bezeichnet, nämlich der flüssige Storaxbalsam von *Liquidambar orientale (Getah Rasamala)* sowie andre ähnlich riechende Balsame und das wohlriechende Holz von *Canarium microcarpum* Willd. *(Kaju Rasamala).*

[1]) J. Chem. Ind. Tokyo **19** (1916), 516; Journ. Soc. chem. Industry **35** (1916), 906.

[2]) Auf welche Weise, geht aus dem Referat nicht hervor.

[3]) A. Tschirch und L. van Itallie untersuchten „Rasamalaharz" und fanden darin von flüchtigen Bestandteilen ein Gemisch von wahrscheinlich aus Benzaldehyd und Zimtaldehyd bestehenden Aldehyden. Arch. der Pharm. **239** (1901), 541.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1892**, 43.

Ob das von Schimmel & Co. verarbeitete Holz von einem der genannten Bäume herrührt, und von welchem, ist ungewiß. Möglicherweise ist es auch das sogenannte Aloeholz (Eagle-wood; Aloe-wood) von *Aquilaria agallocha* Roxb., das auf indischen Märkten als „*Kaju lakka*“ verkauft wird, und dessen charakteristischer Rhabarbergeruch[1]) mit dem des Schimmelschen Holzes übereinstimmt[2]).

469. Öl von Hamamelis virginiana.

Bei der Destillation der Zweige von *Hamamelis virginiana* L. („Witch hazel“) scheiden sich im Destillat geringe Mengen einer grünen, fettigen, stark riechenden Substanz ab, die lange für den therapeutisch wirksamen Bestandteil des Destillats gehalten wurde.

Die weiche, schmierige, grün gefärbte, stark riechende Masse wurde von W. L. Scoville[3]) nochmals mit Wasserdampf destilliert, und das Destillationswasser so lange kohobiert, bis das Destillat fast klar überging. Das nur sehr langsam übergehende gelbliche Öl besaß einen starken Geruch, der deutlich an *Aqua hamamelidis* erinnerte, ohne jedoch mit ihm ganz übereinzustimmen. Vielleicht beruht dies darauf, daß das ursprüngliche Öl einen Bestandteil enthält, der in Wasser leichter löslich ist, als im Öl selbst, ähnlich, wie es beim Rosenöl der Fall ist.

Es wurden zwei Proben des Öls aus verschiedenen Anteilen des Untersuchungsmaterials erhalten mit folgenden Eigenschaften: $d_{25°}$ 0,8984 und 0,8985, α_D + 4,6 und + 5,05°, $n_{D20°}$ 1,4830 und 1,4892, V. Z. 3,80, V. Z. nach Actlg. 30,3.

Die Hauptmenge des Öls siedete zwischen 250 und 263° und bestand hauptsächlich aus einem Sesquiterpen, zu etwa 7 % aus einem Alkohol und aus einem in noch kleinerer Menge vorhandenen Ester. Das nicht flüchtige, noch stark riechende,

---

[1]) Ebenda. — Nach einer sehr ausführlichen Untersuchung von J. Möller (Pharm. Post 1898) ist Aloeholz geruchlos und entwickelt erst beim Verbrennen ein eigentümliches Aroma.

[2]) Über das Öl von *Aquilaria agallocha* (Fam.: *Thymelaceae*) s. Bd. 3.

[3]) Vortrag, gehalten auf der 59. Jahresversammlung der American Pharmaceutical Association, New York, September 1907, nach Americ. Perfumer 2 (1907), 119.

durch Chlorophyll grün gefärbte Wachs, das etwa 72 % des Ausgangsmaterials ausmachte, zeigte einen körnigen Bruch wie Bienenwachs.

Später haben H. A. D. Jowett und F. L. Pyman[1]) das Öl untersucht, von dem ihnen aber nur geringe Mengen zur Verfügung standen. Das dunkelgoldgelbe Produkt zeigte die Eigenschaften: $d_{15,5°}^{15,5°}$ 0,9001, $\alpha_D + 4,29°$. Es löste sich schlecht in 90 %igem Alkohol und lieferte mit wenig absolutem Alkohol eine geringe Menge eines farblosen Niederschlags. Es enthielt 0,6 % Säuren, berechnet als Essigsäure, und 7,3 % Ester $C_{10}H_{17}CO_2CH_3$, ferner eine kleine Menge freier hochmolekularer Fettsäuren und ein wenig eines eugenolartig riechenden Phenols, dessen Benzoylverbindung nicht kristallinisch erhalten wurde. Terpene waren nicht vorhanden. In dem verseiften Öl wurde als Hauptbestandteil ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}/_2^=$ gefunden, für das folgende Eigenschaften kennzeichnend sind: Sdp. 259 bis 260°, $d_{15,5°}^{15,5°}$ 0,8970, $\alpha_D + 14,88°$, $n_{D20°}$ 1,4916. Wahrscheinlich kommen auch noch andre Sesquiterpene in dem Öl vor, sowie ein Gemisch von festen Paraffinen und ein Körper von safrolartigem Geruch. In den Verseifungslaugen war vermutlich ein Gemisch von Fettsäuren enthalten.

Familie: ROSACEAE.

470. Spiraeaöl.

ÖL DER BLÜTEN.

Im Jahre 1835 erhielt Pagenstecher[2]) durch Destillation der Blüten von *Spiraea ulmaria* L. eine kleine Menge eines schweren in Wasser untersinkenden Öls, das er Löwig[3]) zur Untersuchung übergab. Dumas[4]), dem das Öl gezeigt wurde, erkannte seine Ähnlichkeit mit dem von Piria kurze Zeit vorher aus Salicin erhaltenen Salicylaldehyd (Salicylwasserstoff). Ettling[5]) bestätigte die von Dumas ausgesprochene Vermutung,

[1]) Pharmaceutical Journ. **91** (1913), 129.

[2]) Repert. f. d. Pharm. **49** (1835), 337; Pharm. Zentralbl. **1835**, 137.

[3]) Löwig, Poggend. Ann. **36** (1835), 383. — Löwig u. Weidmann, Pharm. Zentralbl. **1839**, 129.

[4]) Liebigs Annalen **29** (1839), 306.

[5]) Ebenda **29** (1839), 309; **35** (1840), 241.

indem er nachwies, daß das Spiraeaöl sich aus 2 bis 3 flüchtigen Stoffen zusammensetzt, von denen der eine Salicylaldehyd ist.

Bei der Destillation der Blüten erhielt Ettling 0,2 % Öl. Die Ausbeute soll, nach W. Wickes[1]) Angabe, aus der kultivierten, gefüllten Varietät größer sein, als aus der wildwachsenden Pflanze. Spiraeablütenöl ist schwerer als Wasser und erstarrt bei — 18 bis — 20° vollständig.

Aus den Untersuchungen von A. Schneegans und J. G. Gerock[2]) geht hervor, daß das Öl neben Salicylaldehyd (früher Spiroylwasserstoff, Spiraeasäure, Salicylwasserstoff, spiroylige oder spirige Säure genannt) auch Methylsalicylat sowie Spuren von Heliotropin (Piperonal) und Vanillin enthält. Ettling fand außerdem noch sehr wenig eines campherartigen, in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen kristallisierenden Stoffs (Paraffin?) und ein indifferentes Öl von der Zusammensetzung C_5H_8, also der eines Terpens oder Sesquiterpens.

In den Blüten selbst ist, wie Schneegans und Gerock nachwiesen, kein Salicylaldehyd als solcher enthalten. Dieser entsteht vielmehr erst bei der Destillation durch Einwirkung eines Ferments auf einen unbekannten Körper, der aber entgegen der Annahme Buchners[3]) kein Salicin ist. Die Blüten enthalten neben Methylsalicylat auch freie Salicylsäure.

ÖL DER WURZELN.

Die Angaben W. Wickes, daß in den Wurzeln von *Spiraea ulmaria* L. Salicylaldehyd enthalten sei, ist unrichtig. Das aus ihnen durch Destillation gewonnene Öl besteht nach R. Nietzki[4]) in der Hauptsache aus Methylsalicylat neben Spuren einer andern Substanz, wahrscheinlich eines Kohlenwasserstoffs.

Nach M. W. Beijerinck[5]) enthalten Wurzeln, Rhizome und untere Teile des Krautes von *Spiraea ulmaria*, *Sp. filipendula* und *Sp. palmata* das Glucosid Gaultherin, das durch Einwirkung des gleichfalls anwesenden Enzyms Gaultherase Methylsalicylat liefert.

---

[1]) Ebenda **83** (1852), 175.

[2]) Journ. der Pharm. f. Elsaß-Lothr. **19** (1892), 3 u. 55; Jahresb. f. Pharm. **1892**, 164.

[3]) Liebigs Annalen **88** (1853), 284.

[4]) Arch. der Pharm. **204** (1874), 429.

[5]) Chem. Zentralbl. **1899**, II. 259.

Die früheren nicht ganz richtigen Ansichten über die Zusammensetzung und Spaltung des Gaultherins haben M. Bridel[1]) veranlaßt, das Glucosid jetzt als Monotropitin (oder Monotropisid) zu bezeichnen. (Vgl. bei Birkenrindenöl, S. 485.) Es ist von Bridel auch in der Wurzel von *Spiraea gigantea* var. *rosea* gefunden worden und wird durch das Enzym Primverosidase in Methylsalicylat und die Biose Primverose, die sich aus je 1 Molekül Glucose und Xylose zusammensetzt, gespalten.

Die älteren Wurzeln und Rhizomteile von *Spiraea kamtschatica*[2]) enthalten noch ein zweites Glucosid, das Spiraein, aus dem die Gaultherase Salicylaldehyd abspaltet.

ÖL DES KRAUTES.

In dem aus dem Kraut gewonnenen Destillat ist von W. Wicke Salicylaldehyd nachgewiesen.

Das Kraut von *Spiraea digitata, lobata* und *filipendula* sowie die Blüten von *Spiraea aruncus* geben bei der Destillation Salicylaldehyd. Blausäure, aber keinen Salicylaldehyd, erhält man aus dem Kraut von *Spiraea aruncus*, aus den Blättern von *Spiraea japonica,* sowie aus dem Kraut und den Blüten von *Spiraea sorbifolia.* Weder Salicylaldehyd noch Blausäure ist nachweisbar in den Destillaten von *Spiraea laevigata, acutifolia, ulmifolia* und *opulifolia* (Wicke).

471. Öl von Cotoneaster microphylla.

Nach H. Hérissey[3]) kommt in *Cotoneaster microphylla* Wall. das Glucosid Prulaurasin (Smp. 120 bis 122°; α_D in 6,67 %iger Lösung —52,4°) vor, das durch Emulsin in Glucose, Blausäure und Benzaldehyd gespalten wird. Der Aldehyd wurde durch sein Phenylhydrazon charakterisiert.

472. Apfelöl.

Werden frische Apfelschalen von *Pirus malus* L. nach Übergießen mit etwas Wasser im Dampfstrom destilliert, so geht nach C. Thomae[4]) nur wenig feste Substanz über, zuweilen bilden

---

[1]) Journ. de Pharm. et Chim. VIII. 3 (1926), 205.

[2]) Chem. Zentralbl. **1899**, II. 259.

[3]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. **24** (1906), 537.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. II. **84** (1911), 247; **87** (1913), 142.

sich einige Öltröpfchen, die bald größtenteils erstarren. Durch Ausäthern des Destillationswassers wird eine feste Masse erhalten, die beim Benetzen mit Alkohol kristallisiert. Filtriert man von den Kristallen ab, so erhält man ein nach Äpfeln riechendes gelbes Öl.

Eine sehr ausführliche und mit großen Materialmengen ausgeführte Untersuchung über die Riechstoffe von Äpfeln verdanken wir F. B. Power und V. K. Chesnut[1]). Sie verwendeten drei verschiedene Sorten von Äpfeln (Ben Davis, Crab [Holzäpfel] und Springdale), die, nachdem sie einige Zeit im Keller gelegen hatten, sehr wohlriechend geworden waren. Mit Hilfe einer Maschine wurden sie sorgfältig geschält, und zwar so, daß nur eine dünne Schicht der inneren weißen Frucht an der Schale blieb. Aus 805 kg Ben Davis-Äpfeln erhielt man gegen 161 kg Schalen, die sofort, ohne Zugabe von Wasser, in einem Dampfstrom der Destillation unterworfen wurden. Im ganzen sammelte man 163 Liter eines etwas trüben Destillates, das nach einigen Tagen klar wurde und an den Seiten der Gefäße einen festen Körper abschied. Die Flüssigkeit hatte in hohem Maße den lieblichen, charakteristischen Geruch frischer, reifer Äpfel. Die ersten Teile des Destillates waren neutral.

Nachdem man die wäßrige Flüssigkeit abgegossen hatte, wurden die schon erwähnten festen Bestandteile in Äther gelöst. Man gewann 0,04 g einer farblosen Substanz, welche, auf einer porösen Platte getrocknet, dünne, atlasseidenartige Plättchen vom Smp. 63° bildete. Wahrscheinlich lag nicht ganz reines Triacontan $C_{30}H_{62}$ vor. Aus der Hauptmenge des Destillates wurde durch wiederholte Destillation im Wasserdampfstrom ein Liter einer Flüssigkeit gewonnen, in der sich folgende Verbindungen nachweisen ließen: Furfurol (mit Anilin und Salzsäure hellrote Färbung; dieser Körper hatte sich zweifellos erst während der Destillation gebildet); Acetaldehyd (mit Lösungen von Dimethylamin [33%ig] und Nitroprussidnatrium [1%ig] entstand eine schöne, indigoblaue, bald braun oder gelb werdende Farbe); Amylalkohol (etwa 0,00065 %, auf das Gewicht der Äpfel bezogen; Oxydation zu Baldriansäure und Analyse des Silbersalzes der Säure); Spuren von Methylalkohol (Oxydation zu

[1]) Journ. Americ. chem. Soc. 42 (1920), 1509.

Formaldehyd, Verfahren nach Denigès und von Fellenberg[1])); Ameisen-, Essig-, Capron- und Caprylsäure (Analyse der Silbersalze).

An ätherischem Öl wurden aus 57 Liter Destillat (54 kg Schalen entsprechend) 1,905 g oder 0,0035 % der Schalen (0,0007 % der ganzen Frucht) in folgender Weise erhalten: Man unterwarf das Destillat mehrmals der Destillation im Wasserdampfstrome, bis die flüchtigen Stoffe auf 8 Liter Wasser eingeengt waren. Diesen wurde das Öl mit Äther entzogen. Das Öl war eine gelbe, etwas viskose Flüssigkeit, die mit der Zeit dunkler wurde und stark nach frischen Äpfeln roch. Etwas unter Zimmertemperatur abgekühlt, bildete es eine weiche Masse; es hatten sich winzig kleine, nadelförmige Kristalle abgeschieden, die wahrscheinlich mit dem schon genannten Triacontan identisch waren. Wenige Tropfen des Öls gaben, mit etwas Wasser geschüttelt, die Reaktionen auf Acetaldehyd und Furfurol. Außerdem waren in dem Öl die Amylester der Ameisen-, Essig- und Capronsäure und eine sehr geringe Menge Caprylsäureester enthalten.

In dem aus den Schalen von Springdale-Äpfeln erhaltenen wäßrigen Destillat konnten neben den schon oben genannten Verbindungen kleine Mengen von Methylalkohol (nach von Fellenberg[1])) und von Äthylalkohol (Jodoformreaktion) mit Sicherheit nachgewiesen werden. Ob der Methylalkohol als solcher oder vielleicht als Methylester der Pektinsäure[2]) in den Schalen vorhanden war, konnte nicht entschieden werden.

Die Beobachtung, daß manche Apfelsorten auch einen rosenähnlichen Geruch haben, veranlaßte Power und Chesnut[3]), den sehr wohlriechenden Mc Intosh-Apfel vor allem auf einen Geraniolgehalt hin zu prüfen. In der von ihnen schon beschriebenen Weise gewannen sie in einem Fall aus 31,75 kg Mc Intosh Apfelschalen 0,695577 g (= 0,0022 % der Schalen), bei einem andern Versuch aus 36,85 kg der Schalen derselben Apfelsorte 0,3641 g (= 0,00098 % der Schalen) eines angenehm deutlich nach Amylalkohol riechenden Öls, das sie mit Chromsäure-

[1]) Biochem. Zeitschrift **85** (1918), 45.

[2]) Vgl. Tschirch, Arch. der Pharm. **252** (1914), 538.

[3]) Journ. Americ. chem. Soc. **44** (1922), 2938.

mischung 15 Minuten lang auf dem Wasserbade behandelt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt, im Dampfstrom destilliert und in zwei Fraktionen (5 und 25 ccm) aufgefangen. Die erste, stark saure, citronenartig und etwas nach Valeriansäure riechende Fraktion gab mit Schiffschem Reagens[1]) eine tief purpurrote Färbung, wie sie nach Power und Chesnut nur mit Citral erfolgt. Ferner wurde ammoniakalische Silberoxydlösung schnell von der Fraktion reduziert. Da außerdem Aceton durch die Jodoformreaktion und Lävulinsäure (der nicht flüchtige Rückstand der abdestillierten Fraktionen gab mit Alkali und Jod Jodoform) als Oxydationsprodukte des Geraniols und Citrals nachgewiesen wurden, kann die Anwesenheit von Geraniol im Apfelöl als sicher gelten[2]).

Zwei weitere Bestandteile der Apfelschalen sind von Ch. E. Sando[3]) aufgefunden worden. Er gewann aus den rasch getrockneten Schalen der beiden Apfelvarietäten Ben Davis und Black Ben Davis durch Extraktion mit Äther nach Entfernung des Farbstoffes und Behandeln des Auszuges mit Petroläther in der Hauptsache Triacontan[3]) $C_{30}H_{62}$ (Smp. 63,5 bis 64°) und ferner Dimyristylcarbinol $(C_{13}H_{27})_2CH \cdot OH$ (Smp. 81,5 bis 82°; Acetylverbindung, Smp. 44 bis 46°). Aus dem in Petroläther unlöslichen Anteil wurde der bisher unbekannte Alkohol Malol $C_{30}H_{48}O_3$ isoliert (Smp. 280 bis 282° bei langsamem Erhitzen, 284 bis 285° bei schnellem Erhitzen, rechtsdrehend mit Mutarotation, die Liebermann-Salkowskische Cholesterinreaktion gebend; Diacetylmalol, Smp. 199 bis 200°). Der Alkohol scheint ein Homologes des Oleanols und des Prunols zu sein.

[1]) Schiffs Reagens auf Aldehyde (eine mit Schwefeldioxyd entfärbte Fuchsinlösung) wird durch Aldehyde im allgemeinen violettrot gefärbt.

[2]) Ein auf Grund dieser Untersuchungen in den Vereinigten Staaten erteiltes Patent (Am. Pat. 1366541 und Zus.-Pat. 1436290) hat folgenden Inhalt: Verfahren zur Herstellung eines synthetischen Apfelöls, bestehend aus den Amylestern der Ameisen-, Essig-, Capron- und Caprylsäure, Acetaldehyd, Geraniol, Geranylformiat und -acetat. In den geeigneten Mengenverhältnissen gemischt geben die Verbindungen den lieblichen Apfelgeruch in konzentrierter Form. Das künstliche Apfelöl soll zur Aromatisierung von Nahrungsmitteln oder Getränken dienen.

[3]) Journ. biol. Chem. **56** (1923), 457; Chem. Zentralbl. **1923**, III. 1283.

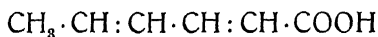
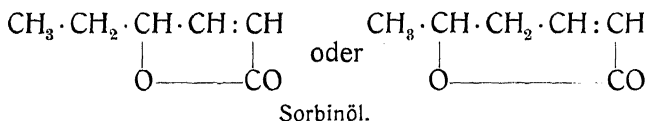
473. Vogelbeeröl.

Bei der Darstellung von Äpfelsäure aus Vogelbeeren, den Früchten von *Sorbus aucuparia* Gaertn., macht sich ein stechender Geruch bemerkbar, der durch einen mit Wasserdämpfen flüchtigen Körper verursacht wird. Kondensiert man die Dämpfe, so erhält man ein wasserhelles, in verdünntem Zustand nicht unangenehm riechendes Öl, von den Eigenschaften: Sdp. 221° (755 mm)[1]), 136° (30 mm)[2]), $d_{15°}$ 1,068[1]), $d_{21°}$ 1,0628[2]), $[\alpha]_j + 40,8°$.

Das ätherische Vogelbeeröl oder Sorbinöl, das zuerst von A. W. Hofmann[1]) untersucht und als Parasorbinsäure bezeichnet worden war, ist nach O. Doebner[2]) ein Lacton der Formel $C_6H_8O_2$, und zwar der γ- oder δ-Oxyhydrosorbinsäure.

$$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$$

Sorbinsäure.

```
CH3·CH2·CH·CH:CH              CH3·CH·CH2·CH:CH
        |      |      oder        |          |
        O------CO                 O----------CO
```

Sorbinöl.

Nach Doebner sind reifende oder reife Vogelbeeren das geeignetste Material zur Darstellung des Öls. Während die unreifen Beeren nur Äpfelsäure enthalten, bildet sich mit zunehmender Reife das Sorbinöl, wohingegen die Äpfelsäure verschwindet. Gleichzeitig entstehen Sorbose $C_6H_{12}O_6$ und Sorbit $C_6H_{14}O_6$.

474. Öl von Eriobotrya japonica.

Die Früchte von *Eriobotrya japonica* Lindl., einem in Brasilien „Kanadische Pflaume" genannten Baum, sind dort ein beliebtes Obst. Bei der Destillation lieferten die frischen Kerne 0,016 % Blausäure. Aus den Blüten wurde ein nach Heliotrop und Petersilien riechendes, bitter schmeckendes Öl von der Dichte 0,9998 erhalten. Die Blätter dagegen enthielten weder Blausäure noch ätherisches Öl[3]).

---

[1]) Liebigs Annalen **110** (1859), 129.

[2]) Berl. Berichte **27** (1894), 344; **33** (1900), 2140.

[3]) Th. Peckolt, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **20** (1910), 599.

475. Himbeeröl.

Aus Preßrückständen der Himbeeren, *Rubus idaeus* L., gewann H. Haensel[1]) in geringer Menge ein nach vergorenen Himbeeren riechendes Öl. $d_{15°}$ 0,8833; $\alpha_D + 2° 8'$; V. Z. 193; V. Z. nach Actlg. 215; löslich in 30 Teilen 80%igen Alkohols.

476. Nelkenwurzöl.

Das ätherische Öl aus der Wurzel von *Geum urbanum* L. ist bereits im Jahre 1818 von Trommsdorff[2]) und 1844 von Buchner[3]) untersucht worden; sie konnten jedoch nicht mit Sicherheit entscheiden, ob das nach Nelken riechende Öl mit dem Eugenol aus Nelkenöl identisch ist.

H. Haensel[4]) erhielt bei der Destillation der trocknen Wurzel *(Radix Caryophyllatae)* 0,022% braunrotes Öl von aromatischem Geruch und brennend bitterm Geschmack. $d_{13,5°}$ 1,037; löslich in 90%igem Alkohol.

E. Bourquelot und H. Hérissey[5]) gewannen, als sie die zerkleinerte, frische Wurzel nach einer 12stündigen Mazeration mit Wasser destillierten, 0,1% Öl, das in der Hauptsache aus Eugenol (Benzoyleugenol) bestand.

Sie stellten fest, daß die Wurzel ein Glucosid enthält, das durch ein ebenfalls vorhandenes Enzym unter Bildung von Eugenol gespalten wird.

Das Glucosid „Gein" oder „Geosid" bildet feine, leichte Nadeln vom Smp. 146 bis 147°; $[\alpha]_D$ in wäßriger Lösung $-53,8°$[6]). Ihm kommt nach H. Hérissey und J. Cheymol[7]) auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung und der Elementaranalyse die Formel $C_{21}H_{30}O_{11} + H_2O$ zu. Die Spaltung des Glucosids

[1]) Apotheker-Ztg. **19** (1904), 854.

[2]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. **2** (1818), I. 53.

[3]) Buchners Repert. f. d. Pharm. **35** (1844), 169.

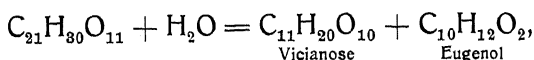
[4]) Chem. Zentralbl. **1903**, I. 1137.

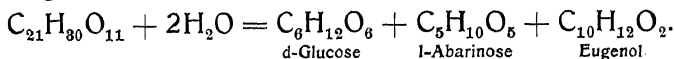
[5]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. **18** (1903), 369; **21** (1905), 481. — Compt. rend. **140** (1905), 870.

[6]) J. Cheymol, Schweiz. Apoth.-Ztg. **66** (1928), 283; Chem. Zentralbl. **1928**, II. 457.

[7]) Compt. rend. **180** (1925), 384; **183** (1926), 1307.

verläuft unter dem Einfluß des Ferments Gease in folgender Weise:

$$C_{21}H_{30}O_{11} + H_2O = \underset{\text{Vicianose}}{C_{11}H_{20}O_{10}} + \underset{\text{Eugenol}}{C_{10}H_{12}O_2},$$

unter der Einwirkung von verdünnten Säuren im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{21}H_{30}O_{11} + 2H_2O = \underset{\text{d-Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{l-Abarinose}}{C_5H_{10}O_5} + \underset{\text{Eugenol}}{C_{10}H_{12}O_2}.$$

Wäßrige Lösungen reduzierten weder Fehlingsche Lösung, noch gaben sie mit Eisenchlorid eine Färbung oder einen Niederschlag. Darum ist anzunehmen, daß die bei der Vicianose vorhandene freie Aldehydgruppe des Glucosids mit der Phenylgruppe des Eugenols verbunden ist.

477. Rosenöl.

Oleum Rosarum. — Essence de Rose. — Oil of Rose. Otto of Rose. Attar of Rose.

Herkunft. Von den mehr als 7000 kultivierten Rosenvarietäten werden nur wenige zur Ölgewinnung verwendet.

Von ihnen sind nur etwa 30 durch ihren Geruch ausgezeichnet, der sehr verschiedenartig sein kann und teils an Hyazinthen, Jasmin, Maiglöckchen, Reseda, Veilchen, Campher, Zimt, Moschus und Myrrhe, teils an Früchte, wie Äpfel, Aprikosen, Melonen, Pfirsiche und Himbeeren erinnert. Die meisten dieser wohlriechenden Sorten sind Bastarde. Merkwürdig ist auch die Tatsache, daß die von denselben Mutterpflanzen stammenden Bastarde in manchen Fällen stark riechen, in andern Fällen praktisch geruchlos sind. Der gewöhnlich als Rosengeruch im engeren Sinne bekannte Riechstoff ist fast ausschließlich nur bei den Rosen der *Rosa centifolia*-Gruppe, z. B. *Rosa centifolia* L., *Rosa damascena* Mill., *Rosa gallica* L., *Rosa alba* L., und ihren zahlreichen Varietäten und Bastarden zu finden[1]).

Bei den zur Destillation bestimmten Rosen kommt es weniger auf schöne Form und prächtiges Aussehen, als auf Wetterfestigkeit und reichen Blütenertrag an. Beiden Anforderungen entspricht die am Balkan, in Anatolien, Frankreich, Deutschland und auch in andern Ländern zur Rosenölgewinnung angepflanzte *Rosa damascena* Mill. forma *trigintipetala*[2]) Dieck. Diese Rosenart ist im wilden Zustand nicht bekannt, sie ist vielmehr ein Erzeugnis der Gartenkunst und ursprünglich wohl ein Bastard

[1]) Perfum. Record **16** (1925), 283 bis 328, Sondernummer.

[2]) Eine Abbildung dieser Rose findet sich bei Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. 2, 2. Abt., Tafel XXV.

der *Rosa gallica* und *Rosa canina.* Sie findet sich verwildert im Kaukasus, in Syrien, Campanien, Marokko und Andalusien[1].

Der bulgarische Rosenstrauch ist ziemlich reichlich mit nicht besonders stark zurückgekrümmten Stacheln bewehrt. Die kahlen, spitz ovalen, dreipaarigen Fiederblättchen und das Endblättchen sind rein grün, die Kelche kahl und wenig bereift. An vielen Trauben sind ungefähr 27 Blüten beinahe zu einer Trugdolde zusammengestellt. Vollkommen aufgeblüht und ausgebreitet erreichen die Rosen nicht mehr als 7 cm Durchmesser; obwohl gefüllt, bieten sie doch noch eine beträchtliche Zahl Staubblätter mit großen, gelben Antheren dar. Oft sind die äußeren Blumenblätter fast weiß, die inneren mehr und mehr rot, im günstigsten Falle überwiegend rein rosenrot.

Die Rosen werden in Bulgarien in ziemlich dichten, mannshohen Hecken gezogen. Die zur Abgrenzung der einzelnen Rosenfelder angepflanzte weiße Rose, *Rosa alba* L., die gegen Witterungseinflüsse und gegen Schädlinge sehr widerstandsfähig ist, liefert ein stearoptenreicheres Öl von geringer Qualität.

In Südfrankreich wird zur Gewinnung von Rosenwasser, Öl und Extrakt hauptsächlich die Mairose („Rose de mai") angebaut, deren wissenschaftlicher Name verschieden angegeben wird. Nach Cochet-Cochet[2], Michel[3], J. de Lourgues[4] und J. Gras in Cannes[5] ist sie identisch mit *Rosa damascena,* nach Crepin[6] aber mit *R. centifolia,* während sie G. Rovesti[7] für einen Bastard von *R. gallica* L., der Provinsrose (so genannt nach der Stadt Provins im Dép. Seine et Marne), anspricht. Auch die Garten- oder Edelrosen werden jetzt zur Duftgewinnung herangezogen, besonders die Ulrich Brunner-Rose, aber auch Van Houtte, Paul Neyron, Souvenir de la Malmaison, Maréchal Niel, La France, Gloire Lyonnaise, Gabriel Luizet, Safranos, Balady[8][6] und andere.

[1] Mitteilung des Herrn Dr. Dieck in Zöschen bei Merseburg.

[2] Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1911**, 74.

[3] Journ. de Roses **37** (1913), 110, 144.

[4] Chemist and Druggist **93** (1920), 629.

[5] Briefliche Mitteilung.

[6] Les Parfums de France **4** (1926), 160.

[7] Profumi italici **2** (1924), 107.

[8] Gattefossé, Perfum. Record **5** (1914), 316. — Parfum. moderne (1916), 50.

Vor längerer Zeit sind in der Umgegend von Grasse Versuche mit zwei Rosensorten gemacht worden, die den Vorteil einer bedeutend längeren Blütezeit und größeren Ertragsfähigkeit haben. Die „Rose à Parfum de l'Hay" ist von Jules Graveraux in Fontenay-aux Roses (Seine), durch Kreuzung der japanischen *Rosa rugosa* Thb. mit einem Bastard zwischen *Rosa damascena* und der Remontantrose „Général Jacqueminot" erhalten worden, während die „Roseraie de l'Hay" eine ähnliche von Cochet-Cochet in Coubert (Seine-et-Marne) gezüchtete Varietät ist.

Die zuerst genannte hat in Grasse die an sie geknüpften Hoffnungen nicht erfüllt, weil der Geruch der aus ihr gewonnenen Produkte zu wenig fein und außerdem nicht stark genug ist[1]). Über den Ausfall der Versuche mit der „Roseraie de l'Hay" hat man später nichts mehr gehört.

Rosenkrankheiten und Schädlinge. Die Rosen werden von zahlreichen, durch Pilze hervorgerufenen Krankheiten[2]) heimgesucht, z. B. vom Rosenmehltau, *Sphaerotheca pannosa* (Wallr.) Lev. f. *rosae*, dem Rosenrost *Phragmidium subcorticium* (Schrank) Winter, die beide in Bulgarien mehrfach großen Schaden angerichtet haben. *Actinonema rosae* (Lib.) Fries verursacht verfrühten Laubfall[3]) und *Coniothyrium Wernsdorffiae* Laubert erzeugt die gefürchtete Brandfleckenkrankheit. Der an den abnormen Wucherungen zu erkennende Rosenkrebs, *Carcinoma*, wird nicht durch den Pilz *Coniothyrium Fuckelii* hervorgerufen, sondern ist auf Verwundungen und Frostwirkungen im zeitigen Frühjahr zurückzuführen. Der Pilz ist eine sekundär auftretende Erscheinung[4]). Schädlich wirkt bei feuchtem Wetter im Frühjahr oft *Botrytis cinerea* Pers., der die Blütenknospen mit einem aschgrauen Schimmelrasen bedeckt.

Von tierischen Schädlingen[5]) sind vor allem zu nennen blattfressende Schmetterlingsraupen und Blattwespenlarven. Als besonders schädlich haben sich die Raupen von *Dasystoma salicellum* Hb. und *Acalla variegana* gezeigt. Durch die Larven der Käfer *Agrilus foveicollis* Mars[6]) wurde im Jahre 1921 in Bulgarien erheblicher Schaden verursacht. *A. viridis* wird oft in Frankreich den Kulturen gefährlich[7]).

Die verschiedenen Verfahren zur Gewinnung des Rosenöls.

Das älteste Verfahren, den Duftstoff der Rosen zu gewinnen, ist die Destillation. Früher kannte man nur die Destillationsart über freiem Feuer (Fig. 52), die auch jetzt noch in den Klein-

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1911**, 73.

[2]) E. M. Holmes, Perfum. Record **5** (1914), 411, 432. — R. Laubert, Deutsche Parf.-Ztg. 8 (1922), 1, 17. — A. Labo, Riv. ital. delle ess. e dei prof. **4** (1922), 61.

[3]) Kew Bull. **1918**, 193.

[4]) Sorauer, Handbuch der Pflanzenkrankheiten 1921. Bd. I, S. 658.

[5]) A. Reichert, Entomologisches aus Miltitz. Berichte von Schimmel & Co. 1917 bis 1929. — Derselbe, Deutsche Parf.-Ztg. **5** (1919), 53, 66.

[6]) Mokrzecki, Parfum. moderne **15** (1922), 232.

[7]) Perfum. Record **16** (1925), 232.

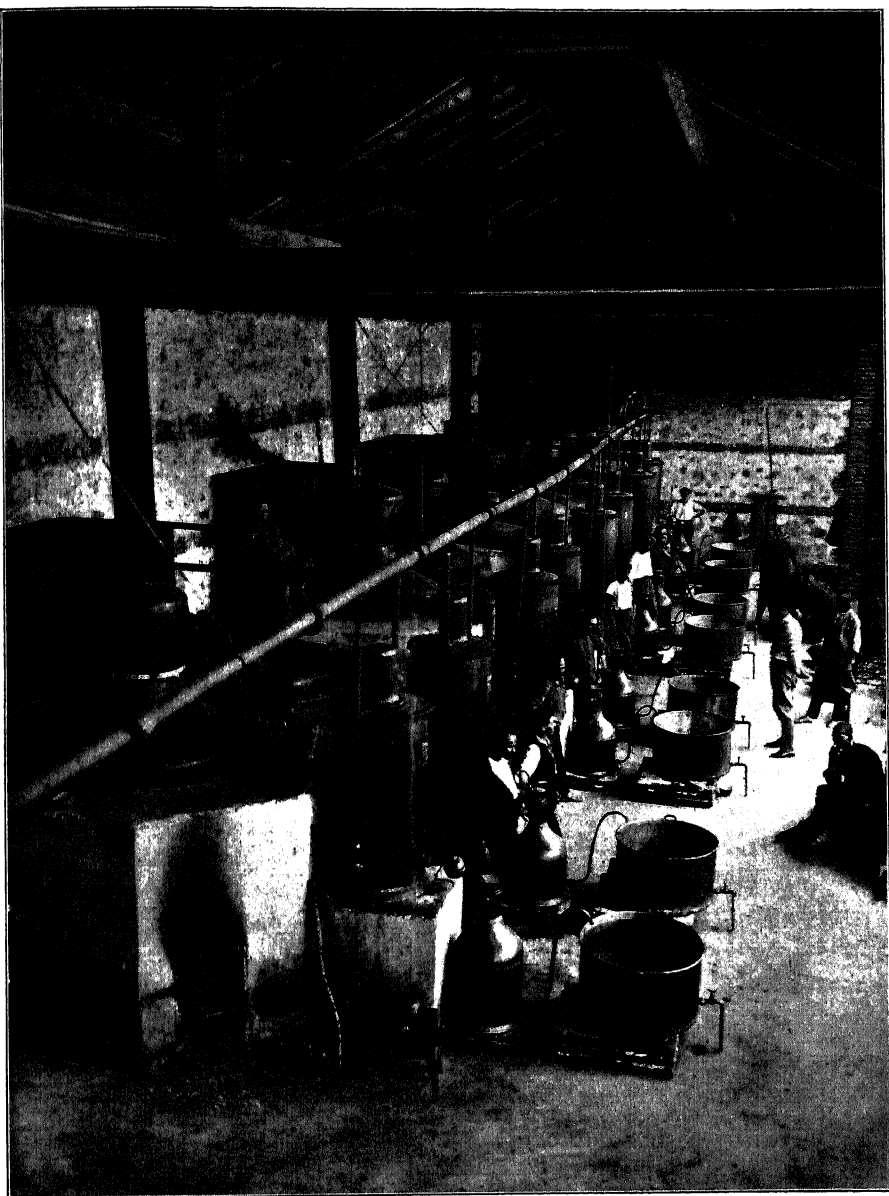



Fig. 51.

Rosenöldestillation in Bulgarien.

Photo von Dipl.-Ing. Proinoff in Kazanlik.

betrieben Bulgariens und Anatoliens üblich ist. Später ging man zur Destillation mit Wasserdampf (siehe Abbildung Fig. 48, Bd. I., S. 258) über, die augenblicklich in allen modernen Fabrikationsstätten ausschließlich angewandt wird. Aber auch dieses Darstellungsverfahren ist durchaus nicht als vollkommen zu bezeichnen, weil ein wichtiger Bestandteil des in der Rose ursprünglich enthaltenen Öls, der Phenyläthylalkohol, fast vollständig in das Destillationswasser übergeht und wegen seiner großen Löslichkeit in Wasser daraus durch Kohobation nicht gewonnen werden kann.

Aus diesem Grunde hat auch das Rosenwasser unter den destillierten Wässern eine so große Bedeutung, weil es den Rosenduft vollkommener wiedergibt als das Öl, aus dem man bekanntlich kein brauchbares Rosenwasser herstellen kann. Das durch Destillation gewonnene Rosenwasser spielt besonders in südlichen Ländern eine große Rolle, wo, wie z. B. in Südfrankreich und in Persien, das Wasser als Haupt- und das Öl als Nebenprodukt der Fabrikation anzusehen ist.

Man ist zuerst in Südfrankreich dazu übergegangen, die Rosen mit einem flüchtigen Lösungsmittel, in der Regel mit Petroläther, zu extrahieren; hierbei werden nicht nur alle riechenden Bestandteile vollständig gewonnen, sondern es ist auch deren Geruch wesentlich feiner als der des destillierten Öls, weil die Behandlung mit dem Lösungsmittel bei sehr viel niedrigerer Temperatur vor sich geht. Die Ausführung des Extraktionsverfahrens und die dazu notwendigen Apparate sind im I. Band auf S. 267 ff. beschrieben.

Die Behandlung der Rosenblüten mit heißem Fett (Mazeration oder Enfleurage à chaud) geschieht heute nur noch selten.

Gewinnung des bulgarischen Rosenöls. Es sind zwei verschiedene Gebiete in Bulgarien, in denen die Rosenkultur betrieben wird, und zwar liegt das eine an den Südabhängen des Balkan und der Sredna Gora, das andere, das aber gegenüber dem erstgenannten eine weit geringere Bedeutung hat, am Nordabhang des Rhodopegebirges, zwischen Pechtera und Stanimaka[1]).

Im allgemeinen bilden die Rosenpflanzungen eine Zone zwischen den Getreidefeldern der Ebene und den Wäldern der

[1]) P. Martell, Seifensieder-Ztg. **43** (1916), 325, 343, 364; Chem.-Ztg. **49** (1925), 569. Vgl. auch P. Jeancard, Journ. Parfum. et Savonn. **20** (1907), 254; Americ. Perfumer **2** (1908), 192.

Berge und sind auf leichtem, lehmhaltigem, mit Sand durchsetztem Boden, der viel Kalk und wenig Phosphorsäure enthält, angelegt. Sie erfordern eine warme, tunlichst vor Nordwinden geschützte Lage.

Man verwendet besonders die rote *Rosa damascena* und die weiße *Rosa alba;* diese würden die Destillateure gern verschwinden sehen, aber die Bauern halten an der Kultur dieser Art fest. Man pflanzt die Rosen in Reihen von 1,5 bis 2,5 m Abstand und setzt sie in 40 bis 50 cm tiefe Löcher, die man wieder mit Erde und Stalldünger zudeckt. Mehrmaliges Behacken im Jahr zur Fernhaltung von Unkraut ist notwendig.

Wenn eine Kultur zu alt geworden ist, schneidet man die Sträucher im Herbst ab, nimmt die Wurzeln auseinander und pflanzt sie in Furchen. Natürlich muß jeder Wurzelableger einige Augen tragen. Eine andre Art der Vermehrung ist die durch Stecklinge. Die erste Blüte erscheint im zweiten Jahr, von wo ab der Ertrag der Kulturen bis zum zehnten Jahr steigt, worauf die Sträucher abgeschnitten werden und von neuem zu treiben anfangen. Das trockne Holz muß alljährlich sorgfältig entfernt und verbrannt werden, um den neuen Trieben Luft zu machen und die Pilzsporen des trocknen Gesträuchs abzutöten. Kurz vor der Blüte werden die Beete mit einem Holzpflug oder auch mit der Hacke gesäubert und die Pflanzen behäufelt, sodaß die Rosensträucher schließlich auf die hohe Kante der Beete zu stehen kommen. Je älter die Kultur ist, desto geringer wird schließlich die Ausbeute. Bei sorgfältiger Pflege kann eine Kultur sehr alt werden. Es ist ein Vorzug der bulgarischen Rose, eine große Anzahl von Blüten zu erzeugen, wobei eine interessante Gesetzmäßigkeit festzustellen ist. Die Zahl der an einem Stengel befindlichen Knospen beträgt nämlich 1, 3, 5, 7, 9, 14, 21 oder 28. Dazwischenliegende Zahlen sollen nicht vorkommen[1]).

Die Ernte ist in den niedrigeren Höhenlagen (300 m) relativ früh, z. B. in Kazanlik (Kezanlik), Brezovo und Karlovo, sie ist dagegen spät in den Distrikten von Kalofer (700 m) und Klissoura (800 m); meist fällt sie in die Zeit von Ende Mai bis in den Juni. Die Blüten werden hart unter dem Kelch abgebrochen und dann schnell in Körben, Holzküpen oder Säcken nach den Fabrikationsstätten gebracht, um Verlusten durch Gärungsprozesse vorzubeugen.

Häufig beginnen die Bulgaren ihre Arbeit erst spät; statt vor Tagesanbruch mit dem Pflücken anzufangen und es bei starker Sonne zu unterlassen, erntet man den ganzen Tag über,

[1]) P. Siedler, „Über Rosenkulturen und Rosenölgewinnung in Bulgarien". Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 22 (1912), 476.

sodaß die Blüten oft in schlechtem Zustande (versengt, entfärbt) zur Destillation kommen; die Temperatur in den Rosensäcken beträgt bisweilen 50°[1]).

Von einem Hektar sollen im Durchschnitt etwa 1750 kg Blüten geerntet werden[2]). Die mit Rosen bebaute Fläche, die 1912 rund 9000 ha betrug, ging während des Krieges auf 4000 ha zurück, da der Anbau von Lebensmitteln und Tabak zeitweise viel lohnender war. Erst vom Jahre 1925 an ist, wie aus der nachstehenden Tabelle zu ersehen ist, die Anbaufläche wieder gestiegen[3]).

	Anbaufläche in ha		Anbaufläche in ha
1912 . . .	9000	1925 . . .	4905
1913 . . .	7917	1926 . . .	4900
1923 . . .	4561	1927[3]) . . .	5500
1924 . . .	4227	1928 . . .	5600

Die Ausbeuten an Öl werden aus durchsichtigen Gründen oft viel zu hoch angegeben. Es sollen beispielsweise aus 2800 oder 3000 kg Rosen 1 kg Öl erhalten worden sein. In Wirklichkeit dürften für 1 kg reines Rosenöl nicht unter 4000 bis 5000 kg Blüten erforderlich sein.

Der Preis der Rosenblüten wird jedes Jahr zwischen den Bauern und den Fabrikanten vereinbart. Er beträgt durchschnittlich 12 bis 13 Lewa für 1 kg.

Der in den Kleinbetrieben in Bulgarien gebräuchliche Destillierapparat ist heute noch derselbe, wie er vor mehr als 60 Jahren von R. Baur[4]) beschrieben wurde. Auf einem aus Steinen gemauerten Herde, der mit Holz aus den nahen Wäldern des Balkans geheizt wird, steht eine kupferne Blase *(Lambic)* von 110 Liter Inhalt.

[1]) Genauere Aufschlüsse über alle bei der Gewinnung von Rosenöl in Betracht kommenden Verhältnisse gibt eine Inauguraldissertation von Georg Sjaroff, Die Rosenkultur und Rosenölindustrie in Bulgarien. Leipzig 1907. Der Verfasser, ein Bulgare, behandelt die Kultur, die Ölgewinnung, den Handel mit Rosenöl und die volkswirtschaftliche Bedeutung der Industrie, bringt Statistiken über Anbauflächen, Preise der Rohmaterialien und des Endprodukts und erörtert eingehend die Ursachen für den damals sehr starken Rückgang des Ölpreises. — Siehe auch die Abhandlung von As. Zlatoroff. Anm. 1 auf S. 810.

[2]) Der Tropenpflanzer **31** (1928), 243; nach Wirtschaftsnachrichten aus Bulgarien **1928**, Nr. 94.

[3]) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 81.

[4]) Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer **27** (1867), 1 bis 20; Jahresb. f. Pharm. **1867**, 350.

Die
Rosenölgewinnung
in
BULGARIEN.
Maßstab 1: 800000
0 10 20 30
Kilometer.
Distrikte:
I Kazanlik
II Karlovo
III Plovdiv
IV Nova-Zagora
V Stara-Zagora
VI Tchirpan
VII Pechtera
VIII Pazardjik
IX Panagurichte
X Stanimaka
Stara Planina (Balkan)
Kara Balkan
Plovdiv
Philippopel
T. Pazardjik
Stanimaka
Chaskovo
Tchirpan
Kazanlik
N. Zagora
S. Zagora
Pechtera
Maritza
Sredna Gora

(Fig. 52). Sie ist 1,1 m hoch, läuft nach oben konisch zu und ist mit Handhaben versehen, an denen sie vom Herde gehoben werden kann. Ihr Durchmesser beträgt in der Mitte 0,8 m, am Halse 0,25 m. Der Helm, der 0,3 m hoch ist und die Form eines Pilzes hat, paßt genau in den Hals der Blase. Die Fugen werden mit Lehm und Zeugstreifen verdichtet. Am Helm befindet sich ein rohrförmiger Fortsatz, der in einem Winkel von 45° gegen den Erdboden geneigt und mit dem eigentlichen Kühlrohr verbunden ist. Dieses ist ganz gerade, daumendick

Fig. 52.
Bulgarischer Rosenöl-Destillierapparat.

und 1,25 m lang und geht durch ein mit Wasser gefülltes Faß aus Eichen- oder Buchenholz. Das Kühlwasser wird durch eine hölzerne Rinne zugeleitet.

Von diesen Blasen sind gewöhnlich eine ganze Anzahl unter einem Schuppen zusammen aufgestellt. Eine solche Anlage wird *„Giulapana“* (s. Fig. 55) genannt.

In jeden dieser Apparate füllt man 10 bis 15 kg frisch gepflückte Rosen und 75 bis 100 bis 120 Liter Wasser und destilliert, bis 2 Flaschen Wasser von 5 Liter Inhalt übergegangen sind. Das in der Blase zurückgebliebene Wasser wird zur nächsten Destillation verwendet, ein Verfahren, das durchaus unrationell ist, wegen der großen Menge der sich mit der Zeit ansammelnden Salze und Extraktivstoffe, die unmöglich ohne Einfluß auf das zarte Parfüm sein können.

Ist genügend von dem destillierten Rosenwasser vorhanden, so werden 40 Liter davon in eine Blase gefüllt, von denen die bei der Kohobation zuerst übergehenden 5 Liter Wasser aufgefangen werden. Dieses zweite Destillat ist eine anfangs weiße, trübe Flüssigkeit, die sich beim Abkühlen klärt, indem sich die öligen Bestandteile an der Oberfläche ansammeln. Zum Abheben des oben schwimmenden Öls bedienen sich die Bulgaren eines kleinen, trichterförmigen Instruments aus Zinn, das einen langen Stiel und unten eine sehr feine Öffnung hat, durch die wohl das Wasser, aber nicht das halb erstarrte Öl durchläuft. Auf diese Weise werden Öl und Wasser getrennt.

Die Anzahl dieser primitiven Destillierapparate in Bulgarien geht in letzter Zeit stark zurück. Während man nach As. Zlataroff[1]) vor etwa 10 Jahren noch gegen 15000 Blasen dieses alten Systems hatte, gab es deren im Jahre 1926 nur noch 7000, wovon rund 5000 im Betrieb waren; hingegen zählt man jetzt 12 modern eingerichtete Rosenölfabriken in Bulgarien. Die Destillateure haben sich vielfach zu Genossenschaften (etwa 30) zusammengeschlossen, in denen die Ölgewinnung gemeinsam betrieben wird. Zur Herstellung von konkretem Öl durch Extraktion gab es im Jahre 1925 5 Anlagen. Von der 8500000 kg Blüten betragenden Ernte des Jahres 1927[2]) wurden 6000000 von den Fabrikanten und 2000000 von den Bauern der Destillation unterworfen, während 500000 durch Behandlung mit flüchtigen Lösungsmitteln auf konkretes Öl verarbeitet wurden.

Gewinnung in Anatolien. Die junge türkische Rosenölindustrie, die zu Anfang dieses Jahrhunderts bis zum Ausbruch des Krieges einen bemerkenswerten Aufschwung genommen hatte, ist in der Nachkriegszeit teilweise wieder vernichtet worden. Infolge der großen Menschenverluste, die der Weltkrieg und der sich anschließende türkisch-griechische Krieg mit sich brachten, und durch die Entvölkerung der vorher mit Griechen und Armeniern besiedelten Gebiete, besonders von Westanatolien, sind die landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturen stark vernachlässigt worden. Allmählich scheint aber

[1]) La rose et l'industrie de l'essence des roses en Bulgarie. Sofia 1926.
[2]) Perfum. Record 18 (1927), 250.

ein, wenn auch nur sehr langsamer Wiederaufbau vor sich zu gehen [1]).

Eine ausführliche, mit einer Karte versehene Beschreibung des Rosenanbaus und der Rosenverwertung in Anatolien kurz vor dem Weltkrieg und während desselben verdanken wir G. Bredemann [2]), dessen Ausführungen das Folgende entnommen ist.

Die Rosenkultur in der Türkei, die erst ziemlich jungen Datums ist, wurde im Jahre 1894 von einem dort aus Bulgarien eingewanderten türkischen Rosenbauern eingeführt, der aus Kazanlik in Bulgarien Rosenpflanzen über die türkische Grenze schmuggelte und, nachdem er damit zunächst auf eigene Rechnung kleine Pflanzungen angelegt hatte, bald im Auftrage der türkischen Regierung die Rosenkultur im Lande lehrte und ausbreitete.

In Anatolien wurde der Rosenbau in ausgedehntestem Maße in den beiden im westlichen Teil des Wilajet Konia liegenden Sandschaks Burdur und Isparta (Sparta) betrieben, besonders in der Umgebung der beiden Sandschakhauptstädte gleichen Namens. Und zwar war es hier, wie überall in Anatolien, ausschließlich die einheimische Bevölkerung, die sich mit der Kultur befaßte, also nicht etwa aus Bulgarien eingewanderte Türken. Die Regierung ist bemüht, die Kultur noch weiter zu verbreiten, und hat auch zur Unterweisung der Landleute im Rosenbau eine kleine illustrierte Anleitung herausgegeben: „Das Buch über die Anlage, Bepflanzung und Pflege der Rosengärten und über die Gewinnung des Rosenöles" (Band 9 der Bibliothek des Ministeriums für Handel und Landwirtschaft. Konstantinopel, Bibliothek „Kadar". 1328 [= 1912]).

Die beste Lage der Rosengärten ist auf freien, leicht geneigten Abhängen, und zwar in der Richtung nach Norden oder Nordost bzw. Nordwest hin, also vor den warmen Südwinden geschützt, welche den Blüten- und besonders Ölertrag sehr mindern.

Alle diese Bedingungen sind in den Gebieten Burdur und Isparta in durchaus befriedigender Weise gegeben, in Burdur vielleicht noch besser als in Isparta, wo die Pflanzungen im Sommer einer regelmäßigen Bewässerung bedürfen. Auch im

---

[1]) K. Krause, Rosenölgewinnung und Duftpflanzen im südwestlichen Kleinasien. Bericht von Schimmel & Co. 1926, 267.

[2]) Die Rosenölindustrie in der asiatischen Türkei (Anatolien). Ebenda 1917, 45. — Vgl. auch P. Jeancard, Perfum. Record 11 (1920), 210.

Wilajet Brussa, wo die Rosenkultur im Jahre 1909 eingeführt wurde, hatte sie ziemlich an Umfang zugenommen.

Der größte Teil der in Anatolien gebauten Rosen stammt angeblich von den seinerzeit aus Kazanlik eingeschmuggelten Rosenpflanzen ab. Vorwiegend wird die rote *Rosa damascena* angebaut, in kleinerem Umfange, aber eigentlich nur im Wilajet Brussa, wird auch die weißblütige Rose verwendet. Sie liefert zwar höhere Erträge an Blüten, aber weniger Öl, das nur niedrige Preise erzielt, aber von den Händlern gerne gekauft wird, um es mit hochwertigem Öl der roten Rosen zu mischen.

Im Wilajet Brussa wird ferner noch eine einheimische, „Hafis-Rose" genannte Sorte kultiviert. Sie hat kleinere Blätter, keine Stacheln und kleine, vollgefüllte, dunkelrote Blüten. Sie gibt außerordentlich hohe Erträge an Blüten und auch an Öl, das aber minderwertiger sein soll, jedoch von den Händlern gern genommen wird. Die Bauern in Brussa pflanzen mit Vorliebe diese „Hafis"-Sorte, von der auch Stecklinge nach Bulgarien abgegeben sind. Auch in Burdur begann man diese Sorte anzupflanzen, aber die Regierung hat sie in dem berechtigten Bestreben, die Qualität der Rosenöle nicht schlechter werden zu lassen, wieder entfernt.

Die Rosenkultur in Kleinasien ist ausschließlich Kleinbetrieb. Meist sind die Rosengärten nur wenige Dönum[1]) groß. Die Ernte, deren Ertrag sich sehr nach der Witterung richtet, dauert von Mitte Mai bis Mitte Juni.

Die Blüten werden ausschließlich zu Rosenöl und Rosenwasser verarbeitet, die Bereitung von Rosenextrakt (mit Hilfe von Petroläther) ist unbekannt. Die Bauern destillieren nicht immer selbst, sondern verkaufen vielfach ihre Blütenernte an die Destillateure. Die Destillation geht in technisch sehr rückständigen Anlagen vor sich, von denen es eine ganze Anzahl gibt. Die Apparate werden im Lande selbst hergestellt. Die meisten von ihnen sind mittelalterlicher Art, aber auch die größeren Betriebe sind weit entfernt davon, Anspruch auf nur einigermaßen moderne Anlagen machen zu können.

Alle Destillationsapparate sind für Holzfeuerung eingerichtet. Aber nur im Wilajet Brussa bieten die großen Wälder des Olymp

1 Dönum = 919 qm.

reichlich Brennholz. In dem schon an sich sehr holzarmen Haupt-Rosenölgebiet von Burdur und Isparta dagegen bedeutet die Rosenölfabrikation bei der bekannten Gleichgültigkeit der Bevölkerung die restlose Entwaldung des Gebietes, denn in der Destillationszeit werden immerhin ganz ansehnliche Mengen Feuerholz — am besten eignet sich Kiefern-, Buchen- oder Weidenholz — benötigt. Zwar empfiehlt die Regierung und ermuntert die Bauern, an allen möglichen Plätzen die schnellwüchsigen Weiden anzupflanzen, um der Sorge möglichst bald begegnen zu

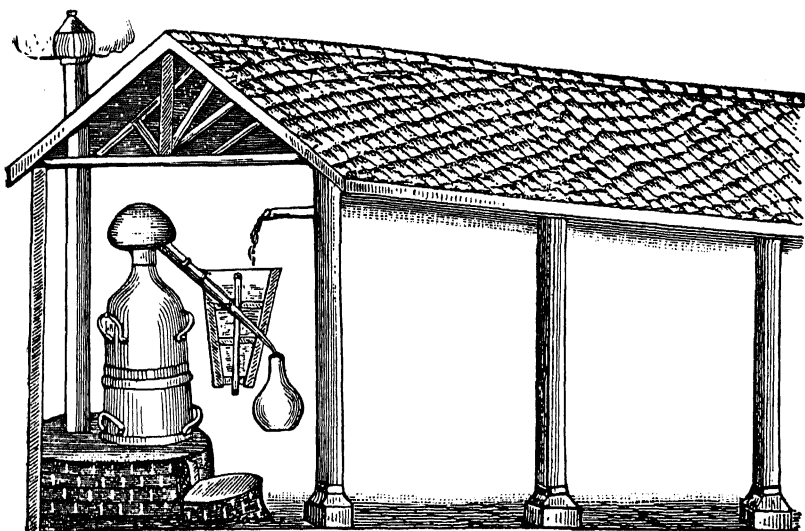



Fig. 53.

Einfache Destillationsanlage (nach der amtlichen „Anleitung").

können, aber trotzdem wird die Heizmaterialfrage mit eine der wichtigsten der ganzen Rosenölindustrie bleiben.

Man wird daher in Zukunft auf die Heizung mit Kohlen, entweder von auswärts eingeführten oder einheimischen Ligniten, übergehen müssen. Da man Kohlen aber nicht zur Befeuerung der jetzt gebräuchlichen primitiven Blasen anwenden kann, so wird man gleichzeitig mit der Änderung der Feuerungsart auch die bei weitem vorzuziehende Destillation mit Wasserdampf, der in besonderen Dampfkesseln entwickelt wird, einführen. Die Güte des so erzeugten Rosenöls wird hierdurch noch sehr verbessert werden.

Gewinnung des Rosenöls in Frankreich. Die Darstellung des Rosenöls in Südfrankreich unterscheidet sich grundsätzlich dadurch von der in Bulgarien üblichen, daß die Destillation hauptsächlich wegen des Rosenwassers betrieben wird und das Rosenöl nur nebenbei abfällt. Man gewinnt von 1 kg Rosen 1 kg Rosenwasser und außerdem von 1000 kg Blüten 60 bis 70 g Öl, das sich von dem Rosenwasser beim Stehen abscheidet[1]). Die Menge der in Frankreich geernteten Rosen wird sehr verschieden angegeben. Nach einer Schätzung aus dem Jahre 1907[2]) beläuft sich die Ernte in guten Jahren auf 3000000 kg. Als Ertrag werden für 1922 über 1000000 kg angegeben; dazu bemerkt E. Schlienger[3]), daß die Ernte in dem Jahre besser denn je gewesen sei. Nach Perfum. Record[4]) wird eine Durchschnittsernte auf 1500000 bis 1750000 kg geschätzt. Man sieht, diese Zahlen stimmen sehr wenig miteinander überein. Entweder hat die Rosenkultur in Frankreich seit 1907 stark abgenommen, oder die Angaben über die Erntemengen sind teilweise falsch. Von 1 ha sollen 2000 bis 5000 kg Blüten geerntet werden[5]).

Mindestens ³/₄ der Rosen werden auf konkretes Öl, absolutes Öl und Rosenpomade, der Rest auf Rosenwasser und Rosenöl verarbeitet[4]).

Gewinnung des Rosenöls in Italien[6]). Die günstigen klimatischen Verhältnisse, besonders an der ligurischen Küste zwischen Ventimiglia und Andora haben veranlaßt, daß man sich auch in Italien auf die Rosenkultur geworfen hat. Anfänglich scheinen die Rosenblüten meist nach Frankreich zur Verarbeitung ausgeführt worden zu sein. Dann hat aber die Ausfuhr stark abgenommen, weil man dazu überging, die Rosen im Lande selbst zu verarbeiten. So führte man vor dem Kriege etwa 500000 kg, 1922/23 etwa 300000 kg und 1923/24 etwa 125000 kg Rosenblüten aus. Im Jahre 1920/21 sollen nach dem Bericht der

[1]) P. Jeancard u. C. Satie, Bull. Soc. chim. III. **31** (1904), 934.
[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1907**, 59.
[3]) Oil Paint and Drug Reporter **102** (1922), Nr. 18, S. 83.
[4]) Perfum. Record **16** (1925), 316.
[5]) M. Karleskind, Americ. Perfumer **18** (1923), 73.
[6]) G. Rovesti, Profumi italici **2** (1924), 107; P. Rovesti, ebenda **3** (1925), 102. — Riv. ital. delle ess. e dei prof. **2** (1920), 92.

Camera di Commercio in Italien etwa 700000 kg Rosenblüten für Parfümeriezwecke geerntet worden sein. Unter Kultur standen 1925 450 ha. Der Ertrag eines Hektars wird bei günstigen Verhältnissen auf 4000 kg Blüten angegeben. Hergestellt wird sowohl destilliertes Öl und Rosenwasser, als auch konkretes Öl.

Gewinnung des deutschen Rosenöls. Die ersten Versuche des Hauses Schimmel & Co., Rosenöl fabrikmäßig in Deutschland herzustellen, wurden im Jahre 1883 gemacht. Anfangs wurden Zentifolien (*Rosa centifolia* L.) aus der Umgegend in Leipzig verarbeitet. Im Jahre 1888 erhielt die Firma eine ansehnliche Anzahl Rosensträucher aus Bulgarien, die durch geschickte Behandlung rasch vermehrt wurden. Der schädigende Einfluß des Transportes auf die frisch gepflückten Rosen machte die Verarbeitung an Ort und Stelle zur Notwendigkeit. Es wurde deshalb inmitten der Rosenpflanzungen ein stattliches, mit den besten Einrichtungen der Neuzeit ausgestattetes Fabrikgebäude errichtet. Die des Morgens gepflückten Rosen wurden sogleich in die mächtigen kupfernen Blasen eingetragen, von denen jede, außer dem erforderlichen Wasser 1500 kg Rosen aufzunehmen vermag (Bd. I, S. 258, Fig. 48). Etwa 5000 bis 6000 kg Blüten gaben 1 kg Öl.

Selbstverständlich ist, daß hier die groben Fehler, die man in Bulgarien begeht, vermieden wurden. Das Heizen der Blasen geschah nicht mit direktem Feuer, sondern mit Dampf; zu jeder Portion Rosen wurde frisches Wasser genommen, und das Öl wurde, wie jedes andere ätherische Öl, in kaskadenförmig angeordneten Florentiner Flaschen aufgefangen.

Dank der besonderen Sorgfalt bei der Darstellung ist das deutsche Öl dem bulgarischen im Geruch bedeutend überlegen und ist, obwohl sein Stearoptengehalt außerordentlich hoch ist, doch doppelt so intensiv und ausgiebig wie dieses. Dem bulgarischen Öl etwa gleich an Geruchsstärke und Stearoptengehalt war von Schimmel & Co. zeitweise dargestelltes „Rosengeraniol", zu dessen Gewinnung 2500 kg frischer Rosen mit einem Kilo reinem Geraniol zusammen destilliert wurden.

Später ist man dazu übergegangen, sämtliche Rosen auf Rosenextrakt zu verarbeiten.

Gewinnung des Rosenöls in andern Ländern[1]).

UNGARN. An der Heilpflanzenversuchsstation der Kgl. ungar. landwirtsch. Akademie zu Klausenburg hatte man Versuche über die Rosenölgewinnung in Ungarn angestellt[2]). Jetzt verlautet[3]), daß die Stadtverwaltung von Szegedin die Anlage einer Rosenölfabrik beabsichtigt.

GRIECHENLAND. Nach D. Tiano[4]) haben griechische Flüchtlinge aus Bulgarien mit dem Anbau von Rosen in Griechisch-Westmazedonien begonnen, wo man im Jahre 1924/25 eine Fläche von 14 Stremmas (1,4 ha) mit Rosenbüschen bepflanzte. Die Qualität des hieraus gewonnenen Öls soll ebenso gut wie die des bulgarischen sein, weshalb man die Pflanzungen erweitern will[5]).

SPANIEN. Eine etwa 30 ha umfassende Pflanzung von *Rosa damascena* befindet sich in Chinchilla bei Malaga. Die Rosenkultur liefert pro ha etwa 2000, mindestens aber 1000 kg Blüten, die an Ort und Stelle in 500 bis 800 Liter fassenden Destillationsblasen auf Rosenöl und Rosenwasser verarbeitet werden[6]).

MAROKKO. In Marokko findet man zur Ölgewinnung geeignete Rosen nur bei Marrakesch und bei Fez. Etwa zehn Unternehmer befassen sich in Marrakesch mit der Rosendestillation und verarbeiten monatlich 10000 kg trockene Blüten, die 5500 kg Rosenwasser ergeben. Auch viele der mittleren Klasse angehörige Eingeborene destillieren selbst Rosenwasser[7]).

Versuche, die man zur Feststellung der Ausbeute an Öl anstellte, fielen, wie der Courier Colonial berichtet, günstig aus, so daß der weitere Anbau empfohlen wurde[8]).

SYRIEN. Größere Rosenkulturen sollen sich bei Shtora in der Bekaaebene befinden. Nach Frankreich wurden 1925 15 kg Rosenöl ausgeführt[9]).

[1]) Die Konstanten der hierher gehörigen Öle sind im Abschnitt „Eigenschaften" aufgeführt.

[2]) K. Irk, Pharm. Zentralh. **54** (1913), 591. — Kisérletügyi Közlemények **15** (1912), Heft 5.

[3]) Perfum. Record **19** (1928), 355.

[4]) Department of Commerce, Washington Chem. Div. Nr. 106 C. v. 9. XI. 1926.

[5]) Chem. Industrie **49** (1926), 882.

[6]) Perfum. Record **14** (1923), 226.

[7]) Rev. des produits chim. **22** (1919), 647.

[8]) Perfum. Record **13** (1922), 415.

[9]) Zander, Weltproduktion u. Welthandel, S. 160.

Fig. 54.

Rosenernte in Miltitz.

(Im Hintergrund die Arbeiterkolonie der Schimmel & Co. Aktiengesellschaft.)

CYPERN. In den Jahren 1917 und 1918 hat man auf der Insel Cypern geringe Mengen Rosenöl destilliert[1]). Die Industrie scheint sich dort weiter entwickelt zu haben, wie aus den im Imperial Institute in London vorgenommenen Untersuchungen — deren Ergebnisse unter „Eigenschaften" aufgeführt sind — zu ersehen ist.

RUSZLAND. Rosenkulturen sind im Jahre 1898 am Kaukasus in Kachetien (Gouvernement Tiflis) von der russischen Domänenverwaltung angelegt worden[2]). Die Menge des dort gewonnenen Rosenöls betrug 1902[3]) etwa 3 kg, neben 320 kg Rosenwasser. Bebaut waren dort 11,5 ha mit bulgarischen Rosen. An andern Orten Transkaukasiens wurden später Versuchspflanzungen mit Rosen persischen Ursprungs gemacht[4]).

Da neuere Anbauversuche in der Krim und im Kaukasusgebiet gut ausgefallen sind, soll dort die Rosenkultur aufgenommen werden[5]).

PERSIEN. Welche Rosensorte die früher so berühmten Rosengärten von Schiras füllte, ist ungewiß. Möglicherweise war es *Rosa gallica,* deren getrocknete Blütenblätter heute noch in großen Mengen aus Persien exportiert werden. Destilliert werden Rosen hauptsächlich zur Gewinnung von Rosenwasser in der Gegend von Fars, zwischen Buschir und Schiras. Rosenöl selbst wird nur in bescheidenen Mengen hergestellt. Die Produktion von Rosenwasser, das meist im Lande selbst verbraucht wird, schätzt man auf 400 t im Jahr. Ausgeführt wurden aus Buschir 1911/1912 189 t, 1912/1913 271 t, 1924/1925 90 t[6]).

BRITISCH-INDIEN. In Indien, wo seit etwa zwei Jahrhunderten Rosenöldestillationen in Kanouj (Kanauj), in Ghazipur am Ganges und in andern Gegenden Bengalens existieren, wird ebenfalls *Rosa damascena* verwendet. Das dort gewonnene Öl war jedoch nicht rein, sondern entweder mit Sandelholzöl versetzt, oder es

[1]) Perfum. Record **10** (1919), 29, 140.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 40.

[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1902**, 24.

[4]) Chemist and Druggist **70** (1907), 815.

[5]) Zander, Weltproduktion u. Welthandel, S. 138.

[6]) Dipl. and Cons. Rep. London Nr. 5255 (1914), S. 37; Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 84. — Perfum. Record **16** (1925), 405.

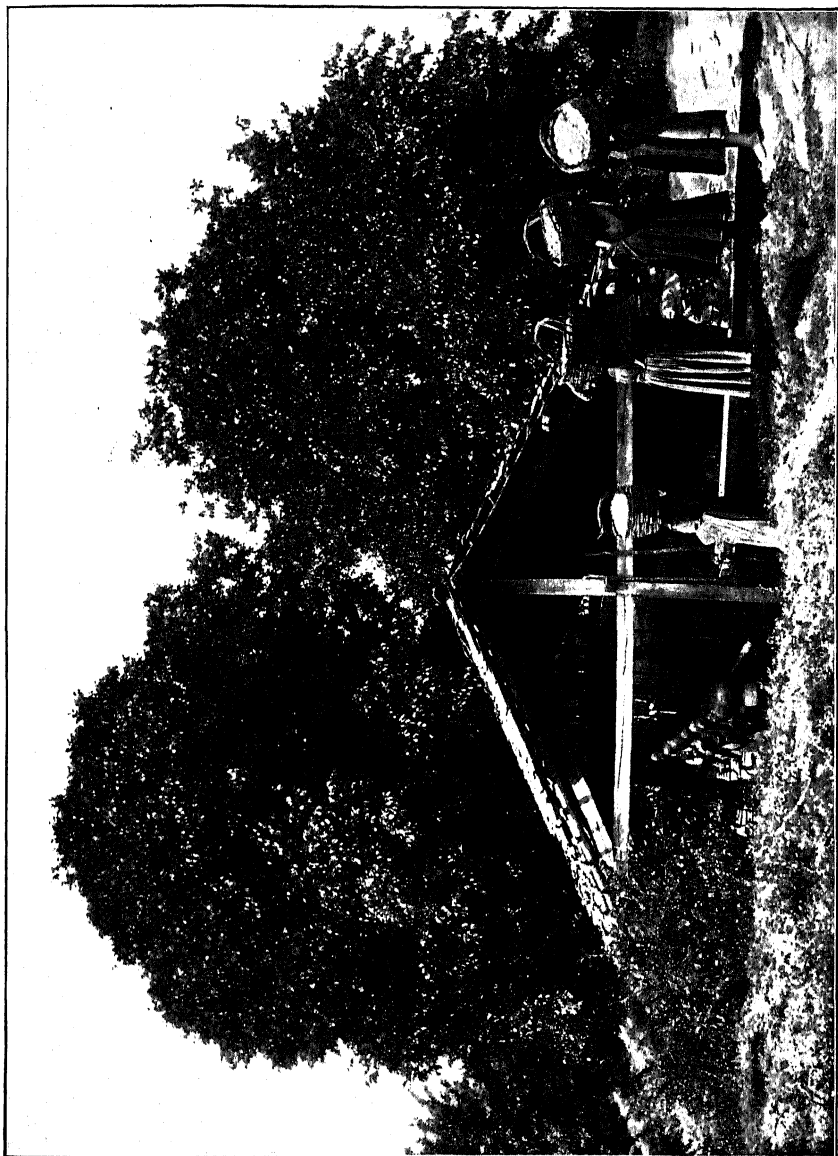



Fig. 55
Bulgarische Giulapana.

wurde Sandelholz gleichzeitig mit den Rosen destilliert. Einstmals war Ghazipur der Rosengarten Indiens; jetzt ist die ganze Parfümerie-Industrie hier sehr zurückgegangen, und das sogenannte Ghazipur-Rosenwasser stammt teilweise aus andern Teilen der Provinz. I. P. Srivastava[1]), der 1919 Ghazipur besuchte, fand, daß dort der Ertrag der Rosenpflanzungen infolge mangelhafter Bewirtschaftung äußerst gering war, und daß bei der Bereitung des Wassers sehr unpraktisch und unsauber verfahren wurde. Versuche, die er zusammen mit D. N. Sinha[2]) in der Nähe von Hathras anstellte, zeigen, daß durch geeignete Maßnahmen die Rosenernte gesteigert und auch die Ölausbeute nicht unbeträchtlich vermehrt werden kann. Zu demselben Ergebnis kamen S. T. Gadre und B. C. Mukerji[3]) von der Indian Essential Oils Co. in Cawnpur bei ihren Bemühungen, das primitive Destillationsverfahren zu verbessern.

NORDAMERIKA. In einem Bericht über die Rosenkulturen in Oregon und Florida betont W. E. Burns[4]), daß die klimatischen Verhältnisse für den Anbau von Rosen im westlichen Oregon sehr geeignet seien. Nur sei das Aroma der Blüten weniger stark als das der in Frankreich wachsenden Rosen. Bis jetzt sind in Portland (Oregon) nur Laboratoriumsversuche zur Gewinnung des Öls angestellt worden, da man sich über die beste Gewinnungsmethode von Rosenöl noch nicht ganz klar sei.

In Florida wurde die Rose de May und die Brunner-Rose aus Ablegern von Pflanzen, die aus Grasse stammten, gezogen.

Eigenschaften. 1. DESTILLIERTE ÖLE.

Das bulgarische Rosenöl des Handels ist ebenso wie das anatolische hellgelb, manchmal mit einem Stich ins Grüne. Bei 21 bis 25° von der Konsistenz des fetten Mandelöls, hat es einen starken, betäubenden Geruch nach frischen Rosen und einen etwas scharfen, balsamischen Geschmack. Bei etwa 18 bis 21° scheiden sich aus dem Öl spießige oder lamellenförmige, glänzende, irisierende Kristalle ab, die sich wegen ihres niedrigen

---

[1]) Perfum. Record **10** (1919), 190.

[2]) Ebenda **12** (1921), 14.

[3]) Journ. of Indian Industries and Labour Febr. **1922**; Journ. Soc. chem. Ind. **41** (1922), R. 192.

[4]) Americ. Perfumer **18** (1923), 280.

spez. Gewichts im oberen Teile des Öls ansammeln und dessen Oberfläche mit einer dünnen Haut bedecken, die sich beim Bewegen des Öls leicht zerteilt. Bei stärkerer Abkühlung erstarrt das Öl zu einer durchscheinenden, weichen Masse, die schon durch die Wärme der Hand wieder verflüssigt werden kann.

Das spez. Gewicht sinkt mit höherem Stearoptengehalt. $d_{15^\circ}^{20^\circ}$ 0,856 bis 0,870; $d_{15^\circ}^{30^\circ}$ 0,849 bis 0,862; α_D — 1 bis — 4°; n_{D25° 1,452 bis 1,466[1]); der Erstarrungs- oder Kristallisationspunkt, dessen Bestimmung auf S. 837 beschrieben ist, liegt zwischen + 18 und + 23,5°; S. Z. 0,5 bis 3; E. Z. 7 bis 16; Gesamtgeraniolgehalt (d. h. an Alkoholen, berechnet auf $C_{10}H_{18}O$) 66 bis 75, ausnahmsweise bis 76 %; Citronellolgehalt, durch Formylieren (s. Bd. I, S. 731) bestimmt, 24 bis 37 %; Stearoptengehalt 17 bis 21 %.

Wegen seines Gehalts an schwerlöslichen Paraffinen gibt Rosenöl selbst mit sehr großen Mengen 90 %igen Alkohols nur trübe Mischungen, aus denen sich das Stearopten allmählich abscheidet. Der flüssige Anteil, das sogenannte Elaeopten, löst sich schon in 70 %igem Alkohol klar auf.

Zwei von Schimmel & Co. untersuchte, angeblich aus weißen bulgarischen Rosen hergestellte Öle hatten folgende Eigenschaften: 1. (aus Karlovo) d_{30° 0,8696, α_D — 2° 35′, n_{D25° 1,46218, Erstp. + 18°. 2. (aus Kazanlik) d_{30° 0,8526, α_D — 3° 50′, n_{D25° 1,45871, Erstp. + 19°, S. Z. 2,2, E. Z. 9,9, E. Z. nach Actlg. 213,9 = 70,1 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$. Ähnliche Konstanten hatte ein drittes Öl[2]): d_{15° 0,8723, α_D — 2° 54′, E. Z. 11,14, E. Z. nach Actlg. 222,44, entsprechend 73,4 % an Alkoholen der Formel $C_{10}H_{18}O$. Es löste sich unter starker Paraffinabscheidung in 1 Vol. 90 %igen Alkohols, war bei + 14° fest, wurde aber bei 20° vollkommen flüssig[3]).

Rosenöle, die aus fünf verschiedenen Rosenöldistrikten Bulgariens stammten, untersuchten K. J. Kyulyumov und M. Stefanova[4]). Die Konstanten der Öle bewegten sich in folgenden

[1]) Über den Brechungsindex des Rosenöls vgl. E. J. Parry, Chemist and Druggist **63** (1903), 246. — W. H. Simmons, ebenda **68** (1906), 20.

[2]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1908**, 28.

[3]) Demnach scheint der Stearoptengehalt bei diesen drei Ölen nicht besonders hoch zu sein, während sonst das Öl der weißen Rose als sehr stearoptenreich gilt. Vgl. S. 803.

[4]) Rev. Agric. Inst. Recherches Agr. Bulgare **2** (1921), 1. Nach Yearbook of Pharm., London **1923**, S. 118.

Grenzen: Erstp. 15,8 bis 21,5°, $d\frac{30^\circ}{15^\circ}$ 0,8533 bis 0,8589, α_D — 1,68 bis — 4,06°, S. Z. 0,78 bis 1,51, E. Z. 7,38 bis 10,25, V. Z. 8,16 bis 10,85, V. Z. nach Actlg. 213,9 bis 232,78, freie Alkohole (als Geraniol) 66,17 bis 73,79 %, Gesamtalkohol (als Geraniol) 68,94 bis 76,25 %.

Bei einem anatolischen Öl, das aus roten und weißen bulgarischen Rosen destilliert war, wurden von Schimmel & Co. folgende Konstanten festgestellt: d_{30° 0,8589, α_D — 2° 20′, n_{D25° 1,46486, Erstp. + 19,5°, S. Z. 1,4, E. Z. 9,8, Gesamtgeraniol 74 %.

Ein anderes anatolisches Öl hatte die Eigenschaften: $d\frac{30^\circ}{15^\circ}$ 0,850, α_D — 3° 30′, n_{D25° 1,4605, Smp. 24 bis 25° [1]).

Das deutsche Rosenöl (von *Rosa damascena* Mill.) (eine vollständige Analyse von drei Mustern bringt nachstehende Tabelle) ist wegen seines größeren Reichtums an Stearopten bei

	d	α_D	n_D	Erstp.	S. Z.	E. Z.	Gesamt-Geraniol	Citro-nellol	Stearopten
1.[2])	0,8438 (30°)	— 0° 44′	1,45811 (29°)	+ 29°	2,3	4,5	60,4 %	17 %	28,5 %
2.[2])	0,836 (33°)	— 0° 52′	1,45711 (33°)	+ 30°	0	10,4	54 %	13,7 %	40,0 %
3.[3])	0,8444 (35°)	— 0° 23′	1,46139 (35°)	+ 30,8°	4,3	5,2	56,8 %	—	ca. 42 % mit V. Z. 3,0

gewöhnlicher Temperatur eine grünliche, von Kristallen durchsetzte, weiche Masse. Der Geruch ist viel stärker und intensiver als beim bulgarischen Öl. Der Erstarrungspunkt liegt zwischen 27 und 37°, das spez. Gewicht zwischen 0,838 und 0,850 bei 30°; α_D + 1 bis — 1°. Der Stearoptengehalt schwankt von 26 bis 40 %.

Der Gehalt an Phenyläthylalkohol (durch Ausschütteln mit 1 %iger Natronlauge bestimmt [4])) war bei dem in der umstehenden Tabelle zuletzt aufgeführten Öl ca. 9 %. Das von Phenyläthylalkohol und Stearopten befreite Öl hatte: d_{15° 0,8885, α_D — 0° 44′, n_{D20° 1,46565, E. Z. nach Actlg. 266,9 = 91,8 % $C_{10}H_{18}O$, lösl. in 1 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

Ein in Leipzig aus Zentifolien (*Rosa centifolia* L.) destillier-

---

[1]) Perfum. Record 4 (1913), 338.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 51.

[3]) Ebenda Oktober **1906**, 67.

[4]) Vgl. Anm. 3 auf S. 833.

tes Öl hatte folgende Eigenschaften: d_{25° 0,8727, $\cdot$ 0° 49′, Erstp. + 28°, V. Z. 7,8.

Zwei in den Jahren 1895 und 1896 gewonnene französische Rosenöle verhielten sich nach J. Dupont und J. Guerlain[1]) wie folgt: d_{30° 0,8225 und 0,8407, α_{D30° — 6° 45′ und — 8° 3′, Stearoptengehalt 35 und 26 %.

Zwei Öle, die aus der Roseraie de l'Hay (s. S. 804) destilliert waren, gaben bei der Analyse die Werte:

d_{30°	α_D	n_{D25°	Erstp.	S. Z.	E. Z.	Gesamtgeraniol
0,8706	— 1° 26′	1,46486	+ 13°	1,8	6,3	91 %
0,8653	— 3° 20′	1,46159	+ 18,6°	1,8	5,6	91,8 %

P. Jeancard und C. Satie[2]) haben die auf verschiedene Weise aus französischen Rosen gewonnenen Öle untersucht.

1. Das aus den vollständigen Rosen (einschließlich der Kelche) unter Kohobation des Destillationswassers gewonnene Öl. Erstp. 25,5°; Stearoptengehalt 33,2 %[3]). Verhalten des flüssigen Anteils dieses Öls (Elaeopten): d_{15° 0,8790, α_D — 3°, lösl. in 2 Vol. 70 %igen Alkohols, Gesamtalkohol 88,55 %, Citronellol 22,4 %.

2. Das Öl, das außer dem Rosenwasser (ohne Kohobation des Wassers) gewonnen wird, wenn man so destilliert, daß man auf 1 kg Rosen 1 kg Rosenwasser erhält. Erstp. + 25,9°; Stearoptengehalt 58,88 %; S. Z. 2,24; E. Z. 14,70; Gesamtalkohole 32 %; Citronellol 15,10 %.

3. Öl aus Kelchen, Staubgefäßen, Stempeln (ohne die Blütenblätter). Ausbeute aus 1000 kg etwa 50 g Öl. d_{15° 0,8704; α_D — 41°; Erstp. + 8°; Stearoptengehalt 51,13 %; S. Z. 6,12; E. Z. 22,4; Gesamtalkohol 13,99 %; Citronellolgehalt 13,56 %. Bemerkenswert ist außer dem hohen Stearoptengehalt und der hohen Drehung, daß neben Citronellol andere Alkohole kaum zugegen sind.

---

[1]) Compt. rend. **123** (1896), 700.

[2]) Bull. Soc. chim. III. **31** (1904), 934.

[3]) Zu bemerken ist, daß der Stearoptengehalt bei diesen sämtlichen Ölen nicht so bestimmt ist, wie es auf S. 838 beschrieben ist. J. u. S. verfuhren dabei nach folgender Vorschrift: 10 g Öl werden in ein Becherglas gewogen und 50 ccm auf — 10° abgekühltes Aceton hinzugefügt ohne umzurühren. Dann gießt man durch ein Filter, das von einer Kältemischung umgeben ist, wäscht mehrere Male aus und saugt vor der Luftpumpe ab. Das tarierte Filter wird im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet und gewogen.

4. Öl aus Teerosen. Erstp. 23,5°; Stearoptengehalt 72 bis 74 %. Auffallend ist bei dem enorm hohen Stearoptengehalt der niedrige Erstarrungspunkt. Das Stearopten ließ sich in einen bei 14 und einen bei 40° schmelzenden Anteil trennen. Ähnlich scheint das Stearopten aus den Kelchen der gewöhnlichen Rose (siehe Nr. 3, oben) zusammengesetzt zu sein.

J. de Lorgues[1]) hat die Öle aus verschiedenen französischen Rosensorten hergestellt. Das von Rose de Mai destillierte Öl hatte die Konstanten: Smp. 25,5°, d 0,870 bis 0,880, $\alpha - 3°$, das Öl von Rose Nabonand: Smp. 18°, $d_{32°}$ 0,8537, $\alpha - 2°$, V. Z. 42, das Öl von Rose van Houtte: Smp. oft über 26°. Ein Produkt, das aus dem Gemisch dieser Varietäten gewonnen wurde, hatte folgende Eigenschaften: Smp. 23 bis 26°, d 0,862 bis 0,867, n 1,4600 bis 1,4638, Geraniolgehalt 35 bis 37 %, Citronellolgehalt 36 bis 48 %.

Die Öle der einzelnen in Italien zur Destillation verwendeten Rosenvarietäten sind getrennt untersucht worden. Nach V. Massera und G. Monti[2]) hatte ein 1919 in Ospedaletti durch Destillation aus der Brunner-Rose mit einer Ausbeute von 0,0184 % gewonnenes Öl folgende Konstanten: $d_{15°}$ 0,863, $\alpha_{D30°} - 1° 24'$, $n_{D30°}$ 1,4612, Erstp. + 25°, S. Z. 1,5, V. Z. 13,65, Gesamtgeraniol 70,50 %, Stearopten 16,20 %. Ein von Rovesti 1924 in Vallecrosia durch Destillation mit einer Ausbeute von 0,0226 % erhaltenes Öl der Brunner-Rose: $d_{15°}$ 0,8896, $\alpha_{D27°} - 0,39°$, $n_{D35°}$ 1,4615, Erstp. + 18,1°, S. Z. 0,97, V. Z. 15,71, E. Z. nach Actlg. 239,8, Gesamtalkohol 74,05 %, Stearopten 12,4 %. Eine Druschky-Rose aus Coldirodi (Mai 1923) gab bei der Destillation nur 0,0087 % eines Öls: $d_{15°}$ 0,8606, $\alpha_{D30°} - 0,21°$, n_D 1,4541, Gesamtalkohol 31,09 %, Citronellol 5,81 % (durch Formylieren bestimmt), Erstp. + 20°, Stearopten 21 %. Die Mairose (aus Vallecrosia) gab bei der Destillation mit einer Ausbeute von 0,0095 % ein Öl mit den Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8691, $\alpha_D - 2,3°$, Erstp. + 15°, S. Z. 2,18, Ester 3,14 %, Gesamtalkohol 39,7 %, Citronellol (durch Formylieren bestimmt) 13,2 %, Stearopten 31,8 %. Ein in Italien (durch Wasserdestillation) gewonnenes Öl der Brunner-Rose hatte nach Fayaud „Esperis"[3]): Erstp. + 17,5°,

[1]) Chemist and Druggist 93 (1920), 1629.

[2]) Riv. ital. delle ess. e dei prof. 2 (1920), 8.

[3]) Ebenda 7 (1925), 93.

$d_{26°}$ 0,862, $\alpha_{D26°}$ — 0° 20′, n_D 1,4622, S. Z. 1,99, V. Z. 17,86, Gesamtgeraniol 70 bis 90 %.

Ein von K. Irk[1]) destilliertes ungarisches Rosenöl zeigte folgende Eigenschaften: $d_{15°}^{30°}$ 0,8471, $n_{D20°}$ 1,4661, $n_{D30°}$ 1,4621.

Zwei aus Blüten von *Rosa damascena,* in Griechenland von J. Gasopoulos[2]) in einer Ausbeute von 0,03 und 0,0216 % (?) erhaltene Öle hatten die Konstanten: $d_{15°}^{30°}$ 0,8724 und 0,8667, α_D — 2° und — 3°, $n_{D29°}$ 1,4660 und 1,4640, Erstp. 16° und 19°, S. Z. 1,4 und 1, V. Z. 16,5 und 16,2, V. Z. nach Actlg. 255,9 und 243,6, Alkohole $C_{10}H_{18}O$ 87,4 und 81,9 %, Ester $CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ 5,7 und 5,67 %.

Bei einem spanischen, in Chinchilla hergestellten Öl beobachteten Schimmel & Co. die Eigenschaften: $d_{30°}$ 0,8247, α_D — 1° 23′, $n_{D25°}$ 1,45212, Erstp. + 27°, S. Z. 3,3, E. Z. 10,7, E. Z. nach Actlg. 135,5 = 41,5 % Gesamt-Geraniol, Paraffingehalt 50 %, E. Z. des Paraffins 7,0. Die Konstanten eines andern Chinchilla-Rosenöls waren[3]): $d_{15°}^{30°}$ 0,844, α_D — 2°, n_D 1,565, Smp. 27 bis 28°, Paraffingehalt 33,3 %, Smp. des Paraffins 31,32°.

Rosenöle aus Cypern, die man in den letzten Jahren im Imperial Institute in London untersucht hat, zeigten: $d_{30°}$ 0,863 bis 0,871, α — 2,3 bis — 2,7°, $n_{D25°}$ 1,463 bis 1,466, Erstp. + 16 bis + 19,5°. Ein im Kloster Kykko auf Cypern destilliertes, durch einen besonders starken Geruch ausgezeichnetes Rosenöl, das W. H. Simmons[4]) untersuchte, hatte folgende Eigenschaften: $d_{30°}$ 0,875, α – 2°, $n_{D25°}$ 1,4697, Erstp. + 16,5°, Smp. 18,0°, V. Z. 18,0, Estergehalt (als Geranylacetat berechnet) 6,3 %, Citronellol 32,6 %, Stearopten 7,3 %, Smp. des Stearoptens 32,5°.

Bei der Analyse eines russischen, in Kachetien (vgl. S. 818) gewonnenen Rosenöls erhielten Roure-Bertrand Fils[5]) folgende Zahlen: $d_{30°}$ 0,8368, $\alpha_{D26°}$ — 4° 16′, Erstp. + 23°, Stearoptengehalt 33,5 %, S. Z. 5,7, E. Z. 4,7, Gesamtgeraniol 48,9 %, Citronellol 34 %.

Für ein Rosenöl aus Tiflis wurden folgende Eigenschaften angegeben[6]): $d_{15°}$ 0,8618, α_D — 2° 28′, Erstp. + 19°; es enthielt

[1]) S. Anm. 2 auf S. 816.
[2]) Arch. der Pharm. **265** (1927), 41.
[3]) Perfum. Record **3** (1912), 3.
[4]) Ebenda **18** (1927), 346.
[5]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1902**, 24.
[6]) Ebenda April **1914**, 12.

23,1 % Stearopten, 0,37 % freie Säure (berechnet als Essigsäure), 2,79 % Ester (berechnet als Rhodinylacetat), 27,53 % Rhodinol (Citronellol), 41,44 % Geraniol und β-Phenyläthylalkohol und 4,77 % Terpene.

2. ROSENEXTRAKTE UND ROSENEXTRAKTÖLE.

Extrahiert man Rosen mit Petroläther, so erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels einen Extrakt, der außer den flüchtigen Bestandteilen Pflanzenwachs, Paraffin und andere Stoffe enthält, die aus ihm durch Behandeln mit Alkohol von dem ätherischen Öl getrennt werden. Man hat also zu unterscheiden zwischen Rosenextrakt („Essence concrète de Rose") und Rosenextraktöl („Essence absolue de Rose").

Sowohl von getrockneten wie von frischen Rosen ist von H. Walbaum[1]) im Jahre 1900 ein Extrakt hergestellt, in dem als ein wesentlicher Bestandteil Phenyläthylalkohol nachgewiesen wurde. Nähere Angaben über Rosenextrakte machte H. von Soden[2]).

8000 kg französische Rosenblüten gaben 0,052 % ätherisches Öl vom Erstp. 5 bis 7°; $d_{15°}$ 0,967; $\alpha_{D17°}$ — 1° 55'; E. Z. 4,6; E. Z. nach Actlg. 295. Mittels Phthalsäureanhydrid wurden 75 bis 80 % Alkohole aus dem Öl isoliert, die zu 75 % aus Phenyläthylalkohol und zu 25 % aus den übrigen im Rosenöl vorkommenden primären Alkoholen bestanden.

45 kg deutsche Rosen lieferten 0,0107 % ätherisches Extraktöl. Erstp. + 12°; $d_{19°}$ 0,984; $\alpha_{D17°}$ + 0° 9'; S. Z. 3; E. Z. 4; E. Z. nach Actlg. 313,5; Gehalt an Phenyläthylalkohol 75 %, an primären aliphatischen Terpenalkoholen 15 %.

Mittels leicht flüchtiger Lösungsmittel gewann F. Elze[3]) aus Zentifolien ein Öl mit folgenden Eigenschaften: Erstp. + 13°, $d_{20°}$ 0,9894, α + 0° 6', S. Z. 3,15, E. Z. 2,9, E. Z. nach Actlg. 317,5. Neben Phenyläthylalkohol als Hauptbestandteil konnten noch Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 81 bis 82,5°), Citronellol (Naphthocinchoninsäure, Smp. 225°, aus Citronellal), Nerol (Diphenylurethan, Smp. 50 bis 50,5°) und Farnesol nachgewiesen und demnach die Ergebnisse früherer Forschungen bestätigt werden.

[1]) Berl. Berichte **33** (1900), 2290.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. II. **69** (1904), 265.

[3]) Chem.-Ztg. **43** (1919), 747.

Einige Angaben über Extrakte und Extraktöle aus italienischen Rosen machen V. Massera und G. Monti[1]). Die in Bordighera kultivierte *Rosa centifolia* lieferte bei der Extraktion 0,2118 % eines konkreten und 0,1051 % eines absoluten Öls: d_{17° 0,968, α_D — 0,31°, n_D 1,4754, S. Z. 0,81, Ester (als Geranylacetat) 2,3 %, Gesamtalkohole (als $C_{10}H_{18}O$) 91,2 %, Citronellol 5,1 %, Stearopten 3,1 %, Erstp. + 8,1°. Ein durch Extraktion mit einer Ausbeute von 0,0068 % erhaltenes absolutes Öl der Druschky-Rose hatte die Konstanten: d_{15° 0,9151, α_D — 0,39°, n_D 1,4701, Gesamtalkohol 81,4 %. Aus einem Gemisch von Moka-, Druschky-, Nabonnand-, Tee-Rosen und noch anderen Arten wurden durch Extraktion 0,095 bis 0,1 % konkrete und 0,035 bis 0,04 % absolute Öle gewonnen. Durch Extraktion der Brunner-Rose wurden 0,1158 % eines konkreten Öls und hieraus 38,1 % eines absoluten Öls mit folgenden Konstanten erhalten: d_{15° 0,951, α_{D20° — 0° 19′, n_{D30° 1,4861, Gesamtalkohol 90,50 %, Erstp. + 6°, Stearopten 6,8 %, Ester 0,91 %.

Über die Eigenschaften von Rosenextraktölen berichten Schimmel & Co.[2]). Die Extrakte, aus denen die Öle durch Behandeln mit starkem Alkohol erhalten wurden, stammten aus bulgarischen, französischen und in Miltitz kultivierten Damascener- und Edelrosen.

Nr.	Rosenart	d_{15°	α_D [3])	n_{D20°	S. Z.	E. Z.	E. Z. nach Actlg.	Gesamtgeraniol	Löslichkeit
1	Bulgar. Rosen. . .	0,9729	+ 13° 10′	1,50808	9,3	29,9	217,5	71,5 %	Selbst in 90 %igem Alkohol nur im Anfang löslich, schon von etwa 1 Volumen ab starke Trübung und ölige oder paraffinartige Abscheidung.
2	„ „	0,9682	+ 14° 25′	1,50633	9,3	30,9	211,9	69,3 %	
3	„ „	0,9916	+ 14° 20′	1,51556	11,2	27,1	218,4	71,8 %	
4	Miltitzer Rosen . . (*R. damascena* Mill.)	0,9820 (0,9612 bei 30°)	+ 10° 25′	1,50781 (1,50605 bei 25°)	20,5	28,9	225,9	74,8 %	
5	Miltitzer Rosen . . (*R. damascena* Mill.)	0,9556	+ 5° 20′	1,50158	14,1	33,6	210,0	68,5 %	
6	Französ. Rosen . .	0,9640 (30°)	+ 13° 55′	1,50873	9,3	29,0	220,3	72,6 %	
7	Edelrosen verschied. Sorten	0,9059	+ 0° 50′	1,48286	13,1	9,3	123,2	37,3 %	

[1]) S. Anm. 2 auf S. 824.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 104.

[3]) Die Öle waren fast alle von so dunkler Farbe (bräunlich bis grünlich), daß die Drehung zum Teil in alkoholischer Lösung bestimmt werden mußte.

Wie hieraus ersichtlich ist, unterscheiden sich diese Extraktöle von den gewöhnlichen, mit Wasserdampf gewonnenen Rosenölen durch höhere Dichte und stärkere Brechung, dann aber, als wesentlichste Merkmale, durch Rechtsdrehung und höhere Säure- und Esterzahl. Das Bild ändert sich jedoch wieder, wenn das Extraktöl mit Wasserdampf destilliert wird. Schimmel & Co. haben das bei Öl Nr. 4 ausgeführt und erhielten ein Destillat von folgenden Eigenschaften: d_{15° 0,9183, $\alpha_D - 0^\circ 48'$, n_{D25° 1,48344, S. Z. 3,4, E. Z. 15,9, E. Z. nach Acetylierung 258,5 = 88,2 %, berechnet als Gesamtgeraniol. Hier sind also Drehung, Säure- und Esterzahl ähnlich wie beim gewöhnlichen Rosenöl, während andrerseits der Gehalt an alkoholischen Bestandteilen sehr viel höher ist. Die Rechtsdrehung ist demnach durch die nicht flüchtigen Extraktivstoffe bedingt.

Im Destillationswasser war eine erhebliche Menge Öl gelöst, das dem Wasser durch Ausäthern wieder entzogen wurde. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, das in der Hauptsache aus Phenyläthylalkohol bestand: d_{15° 0,9977, $\alpha_D \pm 0$, n_{D25° 1,51745, S. Z. 7,5, E. Z. 7,5, E. Z. nach Acetylierung 317,4. Infolge der Wasserlöslichkeit des Phenyläthylalkohols war es nicht möglich, ihn durch Äther vollständig herauszuholen, so daß die Destillation mit Ölverlust verbunden war.

Interessant ist, daß das Extraktöl aus Edelrosen eine sehr niedrige Drehung aufweist und nur etwa halb so viel Gesamtgeraniol enthält wie die übrigen Öle.

Die vorstehenden Mitteilungen können bei Untersuchungen dieser Art als Fingerzeig dienen. Beispielsweise wurde bei einem aus Bulgarien stammenden Extraktöl ein Gesamtgeraniolgehalt von 86,2 % festgestellt, was im Vergleich zu den oben angegebenen Befunden ganz ungewöhnlich hoch ist und die Vermutung einer Verfälschung aufkommen läßt. Sehr viel wird davon abhängen, wie weit das betreffende Extraktöl durch die Behandlung mit Alkohol von den wachsartigen Bestandteilen befreit worden ist, und hier ließe sich vielleicht durch Heranziehung des Erstarrungspunktes ein weiteres Bewertungsmoment finden. Inwieweit das möglich ist, muß erst noch festgestellt werden.

Das Wachs der Rosenblüten, das bei der Bereitung von konkretem Rosenöl erhalten worden war, untersuchte H. Prophète[1]). Das olivgrüne, harte Wachs hatte folgende Konstanten: Smp. 55 bis 58° im Bloc Maquenne und 61° im Kapillarrohr, Erstp. im Rohr 58,5 bis 59,5°, Gehalt an Wasser und bei 110° flüchtigen Bestandteilen 0,69 %, löslich in Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, teilweise löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, V. Z. 29,8, Jodzahl 13, Reichert-Meißlsche Zahl 1,35, Hehner-Zahl 97,4, Acetylzahl 31 (Methode Lewkowitsch). Das Wachs, das zu 80,2 % aus Unverseifbarem und zu 18,6 % aus Fettsäuren bestand, enthielt nur wenig ungesättigte Verbindungen. In dem Unverseifbaren (Smp. 54° im Bloc Maquenne) waren 56,5 % Kohlenwasserstoffe, 20,2 % Alkohole und 3,2 % Säuren vorhanden.

Die prozentische Zusammensetzung des Wachses war folgende: Wasser 0,68 %, Nichtfett 0,1 %, lösliche Säuren 1,6 %, unlösliche gesättigte Säuren

---

[1]) Compt. rend. **182** (1926), 1559; **183** (1926), 609.

10,6 %, unlösliche ungesättigte Säuren 6,4 %, Oxysäuren 3,2 %, Alkohole 20,2 %, Kohlenwasserstoffe 56,5 %.

Das Wachs der Rose Druschky bestand nach einer Untersuchung von A. d'Ambrosio[1]) aus einer stark gelb gefärbten, bei 57 bis 58° schmelzenden Masse, die auf der Oberfläche mit zahlreichen rhombischen Kristall-Lamellen durchsetzt war. Das Wachs war leicht in Chloroform und Petroläther, in der Wärme in Benzol, teilweise in warmem Alkohol löslich. Aus dem in warmem Alkohol löslichen Teile gewann der Verfasser über das Bariumsalz (enthaltend 18,56 % Ba) eine Oxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_3$ (Smp. 73°), die er Rosilsäure *(ac. rosilico)* nannte. Die Rosilsäure lieferte mit Jodwasserstoffsäure die Verbindung $C_{18}H_{35}O_2J$ (Smp. 56 bis 57°) und diese bei der Reduktion mit Zinkpulver Stearinsäure (Smp. 71°). Die Oxydation der Rosilsäure mit Chromsäureanhydrid und Eisessig ergab Azelainsäure (Smp. 106°; Calciumsalz 17,4 % Ca). Bei der Aufarbeitung des rosilsauren Bariums blieb ein 4,76 % Barium enthaltendes Salz einer bei 70° schmelzenden Säure (S. Z. 3,9; Mol.-Gew. 1438) zurück. Letztere entsprach nach Ansicht des Verfassers einer durch Verkettung von 5 Mol. Rosilsäure unter Wasseraustritt gebildeten Verbindung, einem sogenannten Ethiolid[2]). Aus dem in warmem Alkohol unlöslichen Teile des Rosenwachses, der auch Schwefel enthielt, isolierte der Verfasser durch Destillation über Kaliumhydroxyd Heptadecanol-9, $C_{17}H_{36}O$ (Smp. 60,5 bis 61°). Nach d'Ambrosio kann man sich die Rosilsäure aus Ölsäure, die ebenfalls im Rosenwachs vorhanden sein soll, durch Addition eines Moleküls Wasser, andererseits Heptadecanol-9 aus Rosilsäure durch Verlust von Kohlendioxyd entstanden denken.

Zusammensetzung. Nicht lange nach der Einführung der Elementaranalyse wurde im Jahre 1820 von Saussure[3]) die erste Verbrennung des Rosenöls und seines Stearoptens ausgeführt, der bald eine zweite Analyse von R. Blanchet[4]) folgte. Wurde durch die Verbrennung des Öls selbst nur dessen Sauerstoffgehalt dargetan, so ging aus der Analyse des Stearoptens hervor, daß dieses zu den Kohlenwasserstoffen gehört. Blanchet hielt den Körper für ein Terpen $C_{10}H_{16}$, und erst Flückiger[5]) erkannte im Jahre 1869 in ihm einen Vertreter der Paraffinreihe. Die später unter seiner Leitung von F. B. Power[6]) ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab auf die Formel $C_{16}H_{34}$ stimmende Werte.

[1]) Annali di Chim. applic. 16 (1926), 443.

[2]) Vgl. Bougault und Bourdier, Ethiolide in dem Nadelwachs von Coniferen, Compt. rend. 147 (1908), 1311.

[3]) Annal. de Chim. et Phys. II. 13 (1820), 337.

[4]) Liebigs Annalen 7 (1833), 154.

[5]) Pharmaceutical Journ. II. 10 (1869), 147. — Zeitschr. f. Chem. 13 (1870), 126; Jahresber. f. Chem. 1870, 863.

[6]) Flückiger, Pharmakognosie. III. Aufl., S. 170.

R. Baur[1]), der in Bulgarien zahlreiche Beobachtungen über die Destillation des türkischen Rosenöls machte (s. S. 808) und in den Jahren 1867 bis 1872 ausführlich darüber berichtete, behauptete, daß man das geruchlose Stearopten durch Oxydation in riechendes Elaeopten umwandeln könne, und daß umgekehrt durch Reduktion des Elaeoptens künstlich das Stearopten entstehe. Spätere Untersuchungen haben diese merkwürdigen Angaben nicht bestätigen können. Um dieselbe Zeit (1872) beschäftigte sich Gladstone[2]) mit dem flüssigen Anteil des Öls, dessen Siedepunkt er bei 216° fand. Die erste ausführliche Untersuchung des Rosenöls rührt von C. U. Eckart[3]) her. Dieser ermittelte im Jahre 1890 als Hauptbestandteil der Öle, sowohl deutschen wie bulgarischen Ursprungs, einen Alkohol der Formel $C_{10}H_{16}O$, dem er den Namen Rhodinol gab. Obwohl er große Ähnlichkeiten zwischen dem neuen Alkohol und Geraniol festgestellt hatte, erklärte Eckart doch das Rhodinol für verschieden von Geraniol und stellte auch eine Formel auf, die diesen Anschauungen Rechnung trug. Es ist wohl hauptsächlich auf die unrichtige Bestimmung des Siedepunkts, der merkwürdigerweise in Übereinstimmung mit Gladstone bei 216° (statt 229°) gefunden wurde, zurückzuführen, daß Eckart das Geraniol, das er in Händen hatte, nicht erkannte.

Kurze Zeit darauf (im Jahre 1893) behaupteten W. Markownikoff und A. Reformatzky[4]), daß dem Hauptbestandteil des bulgarischen Rosenöls, der von ihnen „Roseol" genannt wurde, die Formel $C_{10}H_{20}O$ zukomme. Gleichzeitig war aber Barbier[5]) durch seine Arbeiten zu dem Schluß gekommen, daß die von Eckart befürwortete Formel $C_{10}H_{18}O$ richtig sei. Diese fand eine weitere Bestätigung durch die von Tiemann und Semmler[6]) erkannte Identität des Eckartschen Rhodinals mit dem Citral, dem zu Geraniol gehörigen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$. Die Widersprüche

[1]) Neues Jahrb. f. Pharm. **27** (1867), 1 und **28** (1867), 193; Jahresber. d. Pharm. **1867**, 350. — Dinglers polyt. Journ. **204** (1872), 253.

[2]) Journ. chem. Soc. **25** (1872), 12. — Pharmaceutical Journ III. **2** (1872), 747; Ref. Jahresber. f. Chem. **1872**, 816.

[3]) Arch. der Pharm. **229** (1891), 355. — Berl. Berichte **24** (1891), 4205. — Th. Poleck, Berl. Berichte **23** (1890), 3554

[4]) Journ. f. prakt. Chem. II. **48** (1893), 293.

[5]) Compt. rend. **117** (1893), 177.

[6]) Berl. Berichte **26** (1893), 2708.

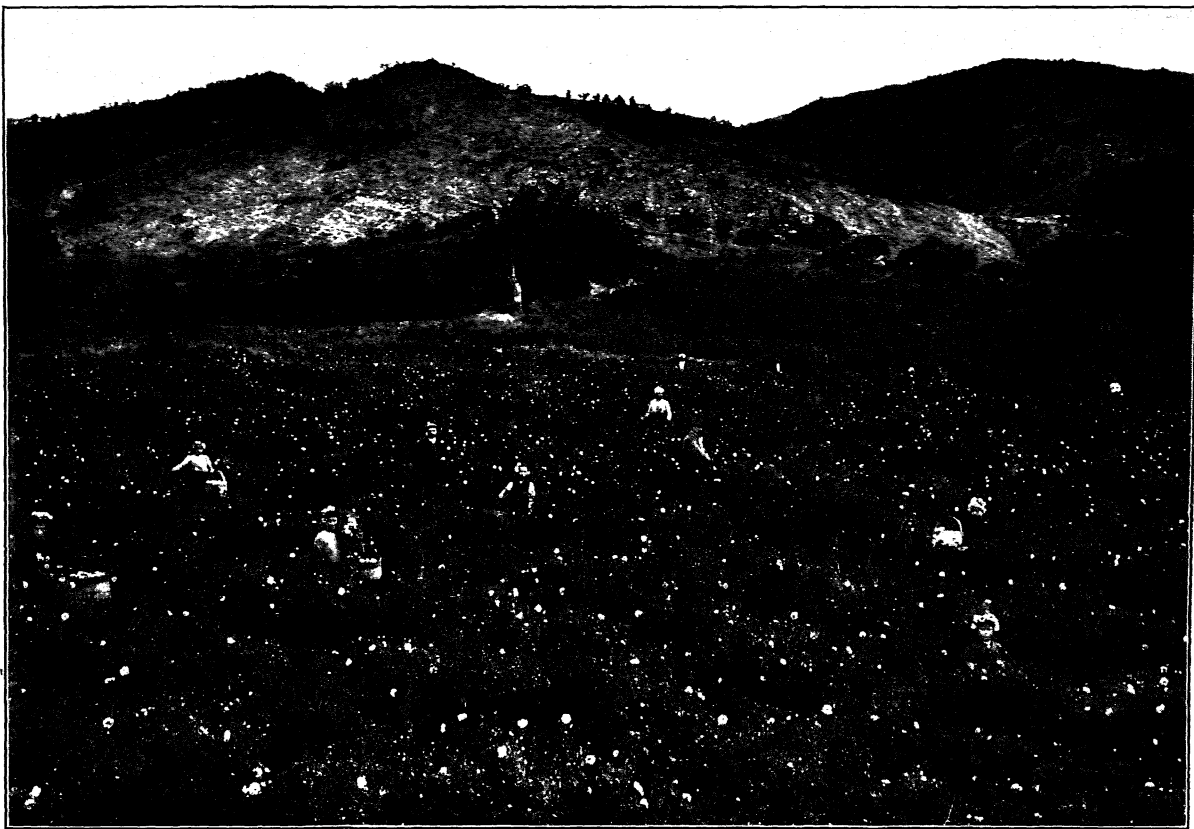



Fig. 56

Rosenernte in Bulgarien.

in den von Eckart sowie von Markownikoff und Reformatzky erhaltenen Resultaten veranlaßten Bertram und Gildemeister[1]), die Untersuchung des Rosenöls aufzunehmen. Sie stellten fest, daß die Hauptmasse des deutschen und bulgarischen Rosenöls aus Geraniol, dem von Jacobsen im Jahre 1870 im Palmarosaöl entdeckten Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (Sdp. 229 bis 230°) besteht, und daß Rhodinol ein unreines Geraniol[2]) ist.

Geraniol ist jedoch nicht der einzige aliphatische Alkohol des Rosenöls. Hesse[3]) hatte die Vermutung ausgesprochen, daß der von ihm in den Pelargoniumölen aufgefundene Alkohol „Reuniol" $C_{10}H_{20}O$ auch im Rosenöl enthalten sei. Tiemann und Schmidt[4]) wiesen die Identität des Reuniols mit Citronellol, dem Reduktionsprodukt des Citronellals, nach.

Die Mengen Citronellol sind in einigen Rosenölen durch Formylierung[5]) ermittelt worden[6]). Hierbei wurden gefunden im bulgarischen Rosenöl 30,1 bis 36,7 %, im französischen 65 %, im anatolischen 39,2 und 26,2 % Citronellol.

Ein weiterer sehr wichtiger Bestandteil der Rosen, der sich aber in dem auf gewöhnliche Weise destillierten Öl nur in geringen Mengen (etwa 1%) vorfindet, weil er in Wasser leicht löslich ist und durch Kohobation nur unter Anwendung besonderer Maß-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 185.

[2]) Darüber, ob der Alkohol $C_{10}H_{18}O$ in Zukunft mit dem alten, von Jacobsen gegebenen und seitdem eingebürgerten Namen „Geraniol" oder mit der von Eckart für den unreinen Körper eingeführten Benennung „Rhodinol" bezeichnet werden soll, ist eine lebhafte Kontroverse entstanden, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Die Literatur sei jedoch aufgeführt: H. Erdmann u. P. Huth: „Zur Kenntnis des Rhodinols oder Geraniols". Journ. f. prakt. Chem. II. 53 (1896), 42. — J. Bertram u. E. Gildemeister: „Über Geraniol und Rhodinol". Ebenda II. 53 (1896), 225. — A. Hesse: „Über die vermeintliche Identität von Reuniol, Rhodinol und Geraniol". Ebenda II. 53 (1896), 238. — H. Erdmann: „Untersuchungen über die Bestandteile des Rosenöls und verwandter ätherischer Öle". Ebenda II. 56 (1897), 1. — Bertram u. Gildemeister: „Die Bestandteile des Rosenöls und verwandter ätherischer Öle". Ebenda II. 56 (1897), 506. — Th. Poleck: „Zur Rhodinolfrage." Ebenda II. 56 (1897), 515 und Berl. Berichte 31 (1898), 29. — Bertram u. Gildemeister: „Zur Rhodinolfrage". Ebenda 31 (1898), 749.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. 50 (1894), 472.

[4]) Berl. Berichte 29 (1896), 922.

[5]) Siehe Bd. I, S. 731.

[6]) Perfum. Record 4 (1913), 328.

regeln erhalten wird, ist der Phenyläthylalkohol. Er wurde gleichzeitig und unabhängig voneinander von H. von Soden und W. Rojahn[1]) und von H. Walbaum[2]) aufgefunden. In dem durch Extraktion von frischen oder getrockneten Rosenblättern mit Äther oder Petroläther erhaltenen, sogenannten konkreten Rosenöl ist er in verhältnismäßig großen Mengen vorhanden[3]), ebenso im ätherischen Öl der Rosenpomade (ca. 46 %)[4]) und im Öl des Rosenwassers (etwa 35 %)[1]).

Ein mehr nebensächlicher Bestandteil des Rosenöls ist l-Linalool[5]) (Oxydation zu Citral; Naphthocinchoninsäure, Smp. 197 bis 199°). Von wesentlicher Bedeutung für den Geruch ist der ebenfalls von Schimmel & Co.[5]) aufgefundene Nonylaldehyd (Pelargonsäure, Sdp. 252 bis 253°), der wahrscheinlich auch von höheren und niederen Homologen begleitet wird. Bei dieser Gelegenheit wurden auch Spuren von Citral im Rosenöl nachgewiesen (Naphthocinchoninsäure, Smp. 195 bis 197°). Zu erwähnen sind noch Eugenol[6]), das etwa 1 % des Öls ausmacht, sowie ein primärer, sich mit Phthalsäureanhydrid verbindender Sesquiterpenalkohol, der mit Farnesol[7]) identisch ist. Schließlich ist noch zu nennen Nerol (Diphenylurethan, Smp. 52 bis 53°), von dem nach von Soden und Treff[6]) 5 bis 10 % im Rosenöl enthalten sind.

Die Alkohole sind größtenteils frei, zum kleinen Teil als Ester im Rosenöl enthalten. Das Elaeopten des bulgarischen Rosenöls hat etwa 90 % Alkohole (berechnet auf $C_{10}H_{18}O$). Auf normales bulgarisches Öl (mit dem Stearopten) kommen im Durchschnitt 2,5 bis 3,5 % Ester (auf Geranylacetat berechnet); in deutschen Ölen wurden 1,6 bis 3,6 % gefunden.

---

[1]) Berl. Berichte **33** (1900), 1720.

[2]) Ebenda 1903, 2299. — Walbaum u. Stephan, ebenda 2302.

[3]) v. Soden u. Rojahn isolierten den Phenyläthylalkohol aus einem Öl, das durch Ätherextraktion von „Rückstandwasser" von der Rosenöldarstellung erhalten war, auf folgende Weise: „200 g Öl werden mit 5 kg einer 5 %igen Natronlauge geschüttelt, wobei außer Säuren und Phenolen auch der Phenyläthylalkohol zum Teil in Lösung ging und durch Ausäthern der filtrierten klaren Lauge in großer Reinheit gewonnen werden konnte."

[4]) v. Soden u. Rojahn, Berl. Berichte **33** (1900), 3063; **34** (1901), 2803.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1900**, 57.

[6]) Berl. Berichte **37** (1904), 1094.

[7]) Siehe Bd. I, S. 487.

Wie aus den Untersuchungen von Dupont und Guerlain[1]) hervorgeht, haben die Ester ein stärkeres Drehungsvermögen als das ihnen zu Grunde liegende Alkoholgemisch. Die flüssigen Anteile eines französischen Rosenöls, die vor dem Verseifen 10° 30′ nach links drehten, hatten nach der Verseifung ein Drehungsvermögen von nur — 7° 55′. Die Säuren, die mit den Alkoholen zu Estern vereinigt sind, sind noch nicht näher untersucht worden. Dupont und Guerlain sind der Ansicht, daß die Ester bei der Hervorbringung des Rosengeruchs eine große Rolle spielen.

Das Stearopten des Rosenöls gehört, wie Flückiger[2]) dargetan hat, zu den Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe C_nH_{2n+2}. Es besteht jedoch nicht aus einem einzigen Kohlenwasserstoff, sondern setzt sich mindestens aus zwei, wahrscheinlich aber aus einer ganzen Reihe homologer Paraffine zusammen. Dies geht daraus hervor, daß man es durch geeignete Behandlung größerer Mengen von Rosenölstearopten in Fraktionen von Smp. 22° und 40 bis 41° trennen kann[3]).

Der im Rosenöl von Eckart aufgefundene Äthylalkohol entsteht nach Schimmel & Co.[4]) nur dann, wenn sich die Rosen auf dem Transport zu den Destillierapparaten erhitzen und gären. Werden die Blumenblätter gleich nach dem Pflücken destilliert, so enthält das gewonnene Öl keinen Äthylalkohol. Dieser ist aber mehrfach als Verfälschungsmittel nachgewiesen worden.

Prüfung. Da bei einem so kostbaren Produkt wie Rosenöl die Gefahr der Verfälschung sehr nahe liegt, sind im Laufe der Zeit zahlreiche empirische Prüfungsmethoden empfohlen worden, mit denen man fremde Zusätze, besonders das Palmarosaöl (sogenanntes türkisches Geraniumöl) ermitteln zu können glaubte. Genossen diese Proben schon früher kein allzugroßes Vertrauen, so wurde man ihnen gegenüber noch skeptischer, als nachgewiesen wurde, daß bei beiden Ölen, dem Rosenöl wie dem Palmarosaöl das Geraniol den Hauptbestandteil bildet. Allerdings

[1]) Compt. rend. **123** (1896), 750.

[2]) Flückiger, Pharmakognosie, III. Aufl., S. 170.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1890**, 42. — Eckart, Dupont u. Guerlain *loc. cit.*

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1892**, 36.

war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß irgend ein Nebenbestandteil des Palmarosaöls mit den vorgeschlagenen Reagenzien besondere Reaktionen hätte zeigen können und dadurch zum Verräter geworden wäre. Die Untersuchung des Palmarosaöls[1]) hat indessen in dieser Beziehung nichts Verwendbares ergeben. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß die Bulgaren mit dem Palmarosaöl verschiedene Manipulationen vornehmen, ehe sie es zum Verfälschen verwenden: So z. B. versuchen sie, dieses Öl durch Ausschütteln mit Citronensaft und Aussetzen an die Sonne im Geruch und den sonstigen Eigenschaften dem Rosenöl möglichst ähnlich zu machen.

Als Verfälschungsmittel des Rosenöls kommen außer dem am häufigsten angewandten Palmarosaöl, auch das echte Geraniumöl in Betracht, ferner aus billigeren Quellen gewonnene Bestandteile des Rosenöls, wie Geraniol, Citronellol, Phenyläthylalkohol, Paraffin, Nonyl- und Decylaldehyd. Ist die Fälschung geschickt gemacht, so versagen nicht nur alle die ausgeklügelten Farbreaktionen mit Jod, Schwefelsäure und fuchsinschwefliger Säure[2]) usw., sondern auch die auf rationelleren Grundlagen beruhenden chemischen und physikalischen Untersuchungsmethoden. Dies ist einerseits auf die in chemischer Beziehung große Ähnlichkeit des Fälschungsmittels mit dem Öl selbst zurückzuführen, andrerseits fällt das Rosenöl je nach Klima, Witterungsverhältnissen, Bodenbeschaffenheit oder der angewandten Destillationsart, besonders was den Paraffingehalt anbetrifft, so verschieden aus, daß die Vergleichung der physikalischen Eigenschaften, wegen ihrer großen Schwankungen, nicht immer zur Ermittlung einer Verfälschung führt.

Aus diesem Grunde kann man auch nicht mit Sicherheit behaupten, daß das bulgarische Rosenöl des Handels wirklich das reine Destillat aus Rosen ist. Mancherlei Anzeichen sprechen dagegen. Zunächst erregt die große Einfuhr von Palmarosaöl nach Bulgarien Bedenken. Zu welchem Zweck es dient, wird klar, wenn man berücksichtigt, daß die Ausfuhr von Rosenöl aus Bulgarien in der Regel beträchtlich größer ist als die Pro-

---

[1]) E. Gildemeister u. K. Stephan, Arch. der Pharm. 234 (1896), 321.

[2]) G. Panajotow, Berl. Berichte 24 (1891), 2700. — Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 32. Vgl. auch Jedermann, Zeitschr. f. analyt. Chemie 36 (1897), 96 und Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 39.

duktion. So betrug beispielsweise nach einem Bericht der Firma Shipkoff & Co. Ltd. in Sofia die Ausfuhr von Rosenöl vom 4. Juni 1925 bis 22. Januar 1926 nahezu dreimal soviel, wie die gesamte 1925er Ernte ausmachte[1]. Ferner ist der enorme Unterschied zwischen dem bulgarischen und deutschen Öl höchst auffallend und nicht ohne weiteres allein durch die klimatischen Verschiedenheiten erklärbar. Stutzig macht auch der Umstand, daß mehrfach von bulgarischen Fabrikanten auf Ausstellungen als ganz besonders feine Ware gezeigte Öle im Geruch, Erstarrungspunkt und Stearoptengehalt die größte Ähnlichkeit mit dem deutschen Destillat besaßen. Hingegen ist das Öl, das durch Destillation von 2500 Kilo Rosen mit 1 Kilo Geraniol hergestellt wird[2], vom bulgarischen Öl des Handels nicht zu unterscheiden. Intensität des Geruchs, Erstarrungspunkt und Stearoptengehalt sind genau gleich.

Wesentlich leichter und sicherer nachweisbar sind solche Zusätze, die keine Bestandteile des echten Öls bilden. In den letzten Jahren sind folgende festgestellt worden: Spiritus, Guajakholzöl, Gurjunbalsamöl, künstliche Ester, z. B. der Phthal-, Laurin- und Myristinsäure, Walrat und künstliches Stearopten. Auch das Öl von *Geranium macrorrhizum*[3] wird nach As. Zlataroff[4] zuweilen dem Rosenöl beigemischt.

Um sich gegen grobe Verfälschungen[5] zu schützen, muß man spez. Gewicht, Drehungsvermögen, Erstarrungspunkt, Brechungsindex, Stearoptengehalt, Verseifungszahl und den Gehalt an alkoholischen Bestandteilen bestimmen.

---

[1] Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 96.

[2] Ebenda Oktober **1896**, 66.

[3] S. Bericht von Schimmel & Co. **1927**, 114.

[4] La rose et l'industrie de l'essence de roses en Bulgarie. Sofia 1926.

[5] In den Berichten von Schimmel & Co. werden fortlaufend die festgestellten Verfälschungen aufgezählt und die Ermittlungsverfahren erörtert. April **1912**, 106 (Gurjunbalsamöl); Oktober **1912**, 97 (Palmarosaöl, Spiritus); April **1913**, 35 (Äthylphthalat, Spiritus); April **1914**, 84 (Phthalsäureester); April **1915**, 42 (Ceril, ein künstliches Stearopten); **1917**, 45 (Spiritus, Ester einer schwerflüchtigen Säure, Palmarosaöl, Geraniol?); **1919**, 48 (Palmarosaöl, Walrat); **1920**, 50 (Palmarosaöl, Walrat); **1921**, 42 (Kokosöl); **1923**, 68 (Spiritus, Palmarosaöl, Phthalsäureester); **1924**, 74 (künstliche Ester, Walrat, Palmarosaöl, 35% Spiritus, Majal?, Amylalkohol?); **1925**, 67 (Citronellöl oder -fraktion); **1926**, 103 (Laurinsäureester?, Myristinsäureester, Spiritus); **1927**, 91 (künstliche Ester); **1928**, 83 (Spiritus, künstliches Öl).

Sind die auf Grund einer solchen Prüfung ermittelten Eigenschaften in Übereinstimmung mit denen guter Durchschnittsöle, und ist der Geruch fein und ausgiebig, so kann das Öl für unverdächtig erklärt werden. Die Garantie für die Reinheit eines Öls kann aber kein Chemiker durch die physikalische und chemische Prüfung übernehmen.

SPEZIFISCHES GEWICHT. Die Bestimmung muß, da das Öl bei 15° ganz von Kristallen durchsetzt ist, bei 20, 25 oder 30° ausgeführt werden. Palmarosaöl verändert die Dichte kaum, hingegen würde ein Zusatz von Spiritus, der häufig beobachtet worden ist, das spez. Gewicht, das vor und nach dem Ausschütteln mit Wasser zu bestimmen ist[1]), erniedrigen. Sandelholzöl (zur Destillation in Indien verwandt) wird durch seine größere Schwere erkannt.

DREHUNGSVERMÖGEN. Der Drehungswinkel wird durch Geraniol oder Palmarosaöl fast gar nicht beeinflußt, wohl aber durch Gurjunbalsamöl (über dessen Nachweis s. S. 869). Bemerkenswert ist, daß das Rotationsvermögen des französischen Öls viel größer ist als das des deutschen oder bulgarischen.

ERSTARRUNGSPUNKT. Hierunter wird beim Rosenöl der Punkt verstanden, bei dem das Öl bei langsamer Abkühlung die ersten Kristalle ausscheidet. P. N. Raikow[2]), der den Erstarrungspunkt als Übersättigungspunkt des Elaeoptens mit dem Stearopten bezeichnet, bestimmt ihn auf folgende Weise:

Etwa 10 ccm des Rosenöls werden in ein Probierrohr von 15 mm Durchmesser gebracht und in das Öl wird ein Thermometer so eingetaucht, daß es, ohne den Boden oder die Wand zu berühren, frei schwebt. Das Glas wird mit der Hand 4 bis 5° über dem Übersättigungspunkt erwärmt und gut umgeschüttelt, dann auf einem Stativ befestigt und ruhig, bis zum Erscheinen der ersten Kriställchen, der langsamen Selbstabkühlung überlassen. Nach dem Ablesen der Temperatur erwärmt man das Öl wieder, schüttelt gut um und bestimmt den Erstarrungspunkt von neuem.

Der Erstarrungs- oder Kristallisationspunkt[3]), wie er auch zutreffend genannt worden ist, liegt bei guten bulgarischen Handelsölen in der Regel zwischen 18 und 23°, doch kommen

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 110.
[2]) Chem.-Ztg. 22 (1898), 149.
[3]) P. Siedler, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 22 (1912), 489.

auch Abweichungen nach oben wie nach unten vor. Früher wurde das Rosenöl allein nach seinem Erstarrungspunkt bewertet, und obwohl das geruchlose Paraffin wertlos ist, um so teurer bezahlt, je höher der Erstarrungspunkt war. Man ging ursprünglich von der ganz richtigen Erwägung aus, daß ein Zusatz von Palmarosaöl stets eine Erniedrigung des Erstarrungspunkts zur Folge haben müsse. Als man später anfing, diesen durch Walrat künstlich zu erhöhen, verlor seine Bestimmung sehr an Bedeutung. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß wirklich echtes, normales, bulgarisches Rosenöl wahrscheinlich viel reicher an Stearopten ist als die im Handel befindlichen Öle.

BESTIMMUNG DES STEAROPTENGEHALTS[1]. 50 g Öl werden mit 500 g 75%igen Weingeists auf 70 bis 80° erwärmt. Am bequemsten verfährt man so, daß man das Öl in 361,5 g 96 Vol.%igen Alkohols löst und 138,5 g Wasser hinzufügt. Beim Abkühlen auf 0° scheidet sich das Stearopten nahezu quantitativ aus; es wird von der Flüssigkeit abfiltriert, von neuem mit 200 g 75%igen Alkohols (145 g 96%iger Alkohol und 55 g Wasser) in gleicher Weise behandelt, und die Operation so lange wiederholt, bis das Stearopten vollständig geruchlos geworden ist. Gewöhnlich genügt eine zweimalige Behandlung des rohen Stearoptens.

BESTIMMUNG EINES ETWAIGEN WALRATGEHALTS IM STEAROPTEN. 3 bis 5 g Stearopten werden mit 20 bis 25 g 5%iger alkoholischer Kalilauge kurze Zeit am Rückflußkühler gekocht; alsdann wird der Alkohol verdampft und der Rückstand mit heißem Wasser versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich der größte Teil des Stearoptens als feste, kristallinische Masse auf der Oberfläche ab. Die alkalische Flüssigkeit wird abgegossen, das Stearopten mit etwas heißem Wasser niedergeschmolzen, erkalten gelassen, wieder abgegossen und so fort, bis das Waschwasser neutral ist. Die vereinigten wäßrigen Flüssigkeiten werden mit Äther zweimal ausgeschüttelt, um darin suspendiertes Stearopten zu entfernen. Die vom Äther getrennte alkalische Lauge wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und von neuem mit Äther ausgezogen. Beim Verdampfen darf dieser keinen Rückstand (Fettsäuren) hinterlassen. Zur Kontrolle wiegt man

[1] Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 37.

das wiedergewonnene, bei 90° getrocknete Stearopten, wobei man stets einen kleinen, durch Verflüchtigung beim Trocknen entstandenen Verlust wird konstatieren können.

Einfacher läßt sich der Walratgehalt durch Verseifen des abgeschiedenen Stearoptens mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge und Zurücktitrieren mit Halbnormal-Schwefelsäure ermitteln. Die V. Z. des Walrats ist 128 bis 130, die des natürlichen Rosenölstearoptens etwa 3 bis 7.

VERSEIFUNG. Die Esterzahl beträgt bei guten Handelsölen etwa 7 bis 16, die Säurezahl 0,5 bis 3. Palmarosaöl hat eine E. Z. von 12 bis 50, die echten Geraniumöle haben die E. Z. 31 bis 100. Zusätze von letzteren und ebensolche von Kokosöl würden sich durch die Erhöhung der E. Z. bemerkbar machen. Stärker beeinflussen die E. Z. die vielfach festgestellten Verfälschungen mit den mehrfach erwähnten künstlichen Estern, deren Nachweis im I. Bande, S. 797, 803, 804 und 805 beschrieben ist.

ACETYLIERUNG. Zur Vervollständigung der Analyse ist dringend zu empfehlen, durch Acetylierung eine Bestimmung des Gehalts an Alkoholen (Geraniol und Citronellol) vorzunehmen. Ihre Menge steht natürlich zum Stearoptengehalt im umgekehrten Verhältnis. Gute Rosenöle enthalten 66 bis 75 % Alkohole (berechnet auf Geraniol). Palmarosaöl enthält 75 bis 95 % Geraniol[1]).

NACHWEIS EINZELNER VERFÄLSCHUNGEN. Als Fälschungsmittel wird in Bulgarien auch das angenehm teerosenartig riechende Guajakholzöl von *Bulnesia Sarmienti* angewandt[2]). Es kann durch die mikroskopische Untersuchung der sich beim Abkühlen des Rosenöls ausscheidenden Guajolkristalle erkannt werden. Guajol bildet unter dem Mikroskop lange Nadeln, die durch eine kanalförmige Mittellinie geteilt sind. Die Kristalle des Rosenölparaffins sind kleiner und dünner und zeigen weniger scharf umgrenzte Formen[3]). Der sichere Nachweis von Guajakholzöl im Rosenöl muß durch die Isolierung des bei 91° schmelzenden Guajols geführt werden.

Guajakholzöl erhöht das spez. Gewicht, das Drehungsvermögen und den Erstarrungspunkt des damit versetzten Rosen-

[1]) E. Gildemeister u. K. Stephan, Arch. der Pharm. **234** (1896), 326.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1898**, 43.

[3]) F. Dietze, Süddeutsche Apoth.-Ztg. **38** (1898), 672 u. 680.

öls, erniedrigt die Esterzahl sehr wenig und hinterläßt einen harzigen Verdampfungsrückstand[1]).

Nach Berichten, die der Firma Schimmel & Co.[2]) zugegangen sind, soll das Rosenöl zur Erhöhung des Erstarrungspunktes zuweilen mit einem Gemisch von Salol und Antipyrin versetzt werden. Wirklich nachgewiesen worden sind diese Körper aber bisher wohl noch nicht.

Als weitere Verfälschungsmittel für Rosenöl kommen nach E. J. Parry[3]) auch Nonyl- und Decylaldehyd in Frage, die in Form einer 5%igen alkoholischen Lösung zugesetzt werden. Parry hat eine solche Flüssigkeit, die ihm aus Bulgarien zugesandt worden war, untersucht und beschreibt sie als farblos, mit Paraffinkristallen durchsetzt, im Geruch an Pomeranzen erinnernd. Ihr spez. Gewicht bei 30° betrug 0,813, der Brechungsexponent bei 20° 1,3655. Der daraus isolierte Aldehyd hatte das spez. Gewicht 0,835 und den Brechungsindex (20°) 1,4226; sein Oxim schmolz nach dem Umkristallisieren bei 68,5°. Während Nonyl- und Decylaldehyd, die ja außerdem natürliche Bestandteile des Öls bilden, als solche in den kleinen zu Untersuchungszwecken zur Verfügung gestellten Ölmengen nicht aufzufinden sein dürften, kann man den gleichzeitig mit verwendeten Alkohol leicht nachweisen.

Eine Prüfung auf Spiritus, die nie unterlassen werden sollte, ist umsomehr zu empfehlen, als manchmal durch diesen Zusatz andre Verfälschungen, die das spez. Gewicht erhöhen, wie Geraniol, Palmarosaöl oder Gurjunbalsamöl, verdeckt werden sollen. Man prüfe daher die Dichte des Rosenöls stets vor und nach dem Ausschütteln (und Trocknen) mit Wasser. Ergibt sich dann, daß das ausgeschüttelte Öl schwerer geworden ist, so wird man aus dem vorher durch ein nasses Filter filtrierten Ausschüttlungswasser Alkohol abscheiden können, der dann durch die bekannten Methoden (siehe Bd. I, S. 789) zu kennzeichnen ist. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß auch kleine Mengen von wenigen Prozenten für Fälscher einen beträchtlichen geldlichen Vorteil bedeuten.

[1]) F. Dietze, Süddeutsche Apoth.-Ztg. 38 (1898), 672 u. 680.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1902, 78.

[3]) Chemist and Druggist 77 (1910), 531.

Vor Jahren ist von Schimmel & Co.[1]) eine Verfälschung von Rosenöl mit Gurjunbalsamöl festgestellt worden. Der Nachweis geschieht so, daß man zunächst die optische Drehung des durch verdünnten Alkohol abgeschiedenen Rosenölstearoptens bestimmt, denn das schwerlösliche Gurjunbalsamöl fällt hierbei zusammen mit dem Stearopten aus. Während normales Stearopten inaktiv und bei Zimmertemperatur fest ist, dreht das Gurjunbalsamöl enthaltende Stearopten verhältnismäßig stark nach links und ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Über den exakten Nachweis von Gurjunbalsamöl auf chemischem Wege durch das Gurjunenketon s. Bd. I, S. 788 und Bd. II, S. 869.

Produktion und Handel. Für den Welthandel kommt in erster Linie das bulgarische Rosenöl in Betracht, von allen andern Ländern kann aber nur Anatolien, vorausgesetzt, daß sich dort die Rosenindustrie weiterentwickelt, ein ernsthafter Konkurrent für Bulgarien werden. Frankreich, das ja eine nicht unbedeutende Rosenkultur besitzt, verarbeitet die Blüten vorwiegend auf Extrakt, und das hergestellte Rosenöl — meist Nebenprodukt bei der Rosenwasserherstellung — wird im Lande selbst verbraucht. Die bulgarische Handelsstatistik über Rosenölerzeugung und -Ausfuhr zeigt nun die eigentümliche Erscheinung, daß die jährlichen Ausfuhrziffern die für die Erzeugung angegebenen Zahlen erheblich übersteigen, und zwar in einem solchen Maße, daß für die Mehrausfuhr nicht etwa unverkaufte Vorräte aus früheren Jahrgängen mit größerer Produktion verantwortlich zu machen sind. In dem Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908 wurde eine Kurventafel über die von 1896 bis 1907 produzierten und die im ganzen, sowie nach den einzelnen Ländern ausgeführten Ölmengen veröffentlicht. Die darin deutlich zum Ausdruck kommende Unverträglichkeit beider Zahlenreihen besteht auch bei den entsprechenden Ziffern der späteren Jahre unvermindert fort. Ferner stimmen die Statistiken, die von verschiedenen Stellen gegeben werden, fast nie überein. Nur eins geht aus den Zahlen mit Sicherheit hervor, daß bei weitem mehr ausgeführt als an reinem Öl erzeugt wird.

Der Überschuß der Ausfuhr über die Erzeugung erklärt sich durch die ausgiebige Streckung des natürlichen Öls mit

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1912**, 105; Oktober **1912**, 97.

den in früheren Abschnitten genannten Verfälschungsmitteln, die immer wieder nachgewiesen werden. Trotz behördlicher Einfuhrverbote von Verfälschungsmitteln und ähnlicher gutgemeinter, aber schwer durchzuführender und zu überwachender Vorschriften gedeiht, wie aus der laufenden Literatur entnommen werden muß, das einträgliche Geschäft des Fälschens in unverminderter Weise.

Die nachstehende Tabelle, die die Gegenüberstellung von verschiedenen Produktionsangaben und die amtlichen Ausfuhrzahlen enthält, wird das oben Gesagte erläutern. Obwohl die Zahlen über die wirkliche Erzeugung keine Auskunft geben, so ist man doch im Stande, nach ihnen den Gang der Entwicklung der Industrie im allgemeinen einigermaßen zu beurteilen.

Bulgarisches Rosenöl.

Jahr	Produktion			Ausfuhr	
	I [1]	II [2]	III [3]	IV [2]	V [4]
1911	2656	—	—	—	6000
1912	2197	—	—	—	5109
1913	2898	—	—	2948	2948
1914	2723	3832	4105	—	—
1915	3158	3701	3730	—	—
1916	2734	3388	2600	—	—
1917	2547	3272	2550	—	—
1918	2780	2399	1950	—	—
1919	1623	1513	1560	—	—
1920	1577	1635	1300	4083	4083
1921	1311	1325	1200	1892	1892
1922	1510	—	1200	2881	2881
1923	1154	—	1000	—	3180
1924	1353	—	1000	—	3617
1925	1023	—	800	—	2169
1926	1686	—	1000	—	3065
1927	2061	—	2000	—	—

[1]) Mitteilungen der Firma J. Batzouroff & Söhne in Sofia. 1924 u. 1927.

[2]) Bericht des Vizekonsuls F. Le Roy Spangler in Sofia. Departm. of Commerce, Special Circular Nr. 38. Washington.

[3]) Chemist and Druggist **107** (1927), 178.

[4]) Zander, Weltproduktion u. Welthandel v. äth. Ölen. Berlin 1928, S. 124.

Die statistischen Angaben über die Bebauungsflächen und die Blütenernten sind natürlich ebenso unzuverlässig wie die über die Ölerzeugung und Ausfuhr.

Über die Erträgnisse der anatolischen Rosenölindustrie existieren nur wenige Zahlen. So wird die Jahresproduktion an Öl für 1911 mit 288 kg[1]), für 1912 mit 300[2]), und 1913 mit 400 kg[2]) angegeben. 1923 sollen nach einer türkischen Statistik 450 kg Rosenöl ausgeführt worden sein[3]).

478. Hagebuttenöl.

Getrocknete Hagebutten (Früchte der Rosen) gaben, nachdem sie von den Samen befreit waren, bei der Destillation 0,038 % stark nach den Früchten riechendes, ätherisches Öl[4]). $d_{20°}$ 0,90735; $\alpha_{D19°}$ (in 10 %iger Benzollösung) + 0,40°; S. Z. 22,1. Das aldehydhaltige Öl scheidet beim Lösen in Alkohol ein Stearopten ab.

479. Bittermandelöl.

Oleum Amygdalarum Amararum. — Essence d'Amandes Amères. — Oil of Bitter Almonds.

Herkunft. Der Mandelbaum, *Prunus amygdalus* Stokes (*Amygdalus communis* L.), wird in Europa, Asien und dem nördlichen Afrika und neuerdings auch in Kalifornien kultiviert. Im Laufe der Zeiten haben sich mehrere Kulturarten gebildet, die sich indessen nur durch die mehr oder weniger großen Früchte und Samen unterscheiden. Die Bäume, die bittere Mandeln liefern, zeigen keine konstanten botanischen Unterschiede gegenüber denen mit süßen Samen. Möglich, daß die Mandelbäume ursprünglich durchweg bittersamig gewesen und durch anhaltende Kultur in süßsamige übergegangen sind.

Gewinnung. Von dem Bittermandelöl des Handels wird nur ein verschwindend kleiner Teil wirklich aus bittern Mandeln gewonnen. Zur fabrikmäßigen Darstellung des Öls dienen vielmehr fast ausschließlich die Kerne der Aprikosen von *Prunus armeniaca* L., deren Öl sich in nichts von dem aus bittern

[1]) Chem. Industrie **35** (1912), 178.

[2]) Perfum. Record **4** (1913), 338.

[3]) Handelsberichten (den Haag) **20** (1926), 114.

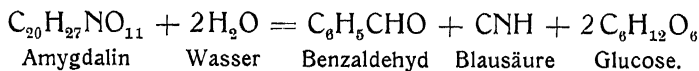
[4]) H. Haensel, Chem. Zentralbl. **1906**. I, 1497.

Mandeln unterscheidet[1]). Die Aprikosenkerne, d. h. die Samen ohne Steinschale, kamen früher fast nur aus Kleinasien und Syrien, der Heimat des Baumes, unter der Bezeichnung „Pfirsichkerne“[2]) in den europäischen Handel. Seit einigen Jahren gewinnen als Lieferanten auch andre Länder, besonders Marokko, Kalifornien und Japan an Bedeutung[3]). Auch China liefert ziemliche Mengen Aprikosenkerne, sowohl bittere (die für die Bittermandelölherstellung allein in Frage kommen) als auch süße. 1912 exportierte es[4]) 44479 Pikul, davon etwa 80 % über Tientsin. Fast alles ging nach Europa, wo Deutschland, Großbritannien, Frankreich und Italien die größten Abnehmer waren. Von den 4801200 lbs. Kernen, die im Jahre 1912 über Tientsin ausgeführt wurden, waren 3199400 lbs. süße und 1601800 lbs. bittere Aprikosenkerne.

Vor ihrer Verwendung zur Darstellung des ätherischen Öls müssen die Kerne vom fetten Öl befreit werden. Man mahlt sie zwischen horizontal gestellten, gerieften Walzen zu grobem Pulver und preßt sie in hydraulischen Pressen mit einem Druck von 350 Atmosphären aus. Es liefern die bittern Mandeln bei kalter Pressung rund 50 %, die Aprikosenkerne etwa 35 bis 38 % fettes Öl.

Die Preßkuchen werden auf einem Kollergang in feines Pulver verwandelt und sind dann zur weiteren Verarbeitung auf ätherisches Öl fertig. Dieses ist nicht als solches in den Samen vorhanden, sondern entsteht erst durch einen Gärungsprozeß in ähnlicher Weise wie Senföl und Wintergrünöl. Das in den bittern Mandeln oder Aprikosenkernen enthaltene Glucosid Amygdalin wird bei Gegenwart von Wasser durch die Einwirkung eines *„Emulsin“ genannten Ferments in Benzaldehyd, Blausäure* und Rechtstraubenzucker oder Glucose gespalten.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} + \underset{\text{Blausäure}}{CNH} + \underset{\text{Glucose.}}{2C_6H_{12}O_6}$$

[1]) Vgl G. de Plato, Über die Umwandlung der Blausäure beim Reifen der Mandeln. Annali della R. Staz. chim.-agr. sperim. II. 4 (1910), 117; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 62.

[2]) Die Kerne der Pfirsich, *Prunus persica* Jess., geben ebenfalls ein dem Bittermandelöl gleichwertiges Öl.

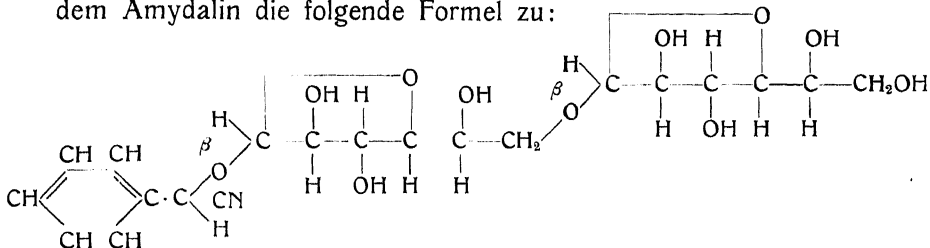
[3]) Vgl. O. Tunmann, Der Drogenhandel Hamburgs. Apotheker-Ztg. **26** (1911), 579.

[4]) Perfum. Record 5 (1914), 365.

Man hat gefunden, daß Emulsin kein einheitliches Enzym, sondern ein Gemisch von mindestens drei Fermenten ist, die nach einander in Wirksamkeit treten. Die im Amygdalin enthaltene Gentiobiose (Amygdalose), eine β-Glucosidoglucose $C_{12}H_{22}O_{11}$, die 2 Mol. d-Glucose enthält, wird durch das Enzym Amygdalase zu Glucose abgebaut. Das übrigbleibende Prunasin wird durch die eigentliche β-Glucosidase in Glucose und Benzaldehydcyanhydrin gespalten. Die ebenfalls einen Bestandteil des Emulsins bildende Benzcyanase zerlegt das Benzaldehydcyanhydrin in Blausäure und Benzaldehyd.

Mit den bei diesen Reaktionen verlaufenden Vorgängen und den dabei auftretenden Zwischenprodukten haben sich eine große Anzahl von Untersuchungen beschäftigt, auf die im einzelnen nicht näher eingegangen werden kann, von denen nur die wichtigsten Literaturstellen[1]) genannt werden sollen.

Die Verknüpfungsart der beiden Glucosereste im Amygdalinmolekül ist durch R. Kuhn[2]) ermittelt worden. Demnach kommt dem Amydalin die folgende Formel zu:

```
                                                              ┌─────────────O
                                                              │   OH  H     │    OH
                                                            H \   |   |     |    |
                      ┌──────────O                         β   >C──C───C────C────C───CH₂OH
                      │ OH  H    |     OH                     O/    |   |     |    |
               H \    │ |   |    |     |                     /    H   OH    H    H
  CH  CH        β >C ─C───C────C     C───CH₂
                 O/   |   |    |     |
CH<      >C·C<  CN    H   OH   H     H
  CH  CH      \ H
```

Eine Synthese des Amygdalins ist von R. Campbell und W. N. Haworth[3]) ausgeführt worden.

Ein Verfahren zur Herstellung hochwertigen Emulsins haben R. Willstädter und W. Csanyi[4]), ein solches zur Gewinnung von Amygdalin und Emulsin M. Bridel und M. Demarest[5]) angegeben.

[1]) E. Fischer u. M. Bergmann, Berl. Berichte **28** (1895), 1508. — L. Rosenthaler, Arch. der Pharm. **246** (1908), 365, 710; Biochem. Zeitschr. **14** (1908), 238; **15** (1909), 71, 257; Arch. der Pharm. **248** (1910), 105, 534; **250** (1912), 298; **251** (1913), 56, 85; **263** (1925), 563. — K. Feist, ebenda **246** (1908), 206, 509; **247** (1909), 226, 542; **248** (1910), 101. — S. J. M. Auld, Journ. chem. Soc. **93** (1908), 1251, 1276; **95** (1909), 297. — E. Bourquelot u. H. Hérissey, Journ. de Pharm. et Chim. VII. **6** (1912), 246. — E. Bourquelot u. M. Bridel ebenda **7** (1913), 27, 65. — E. Bourquelot, ebenda **17** (1918) 359. — G. Bertrand u. A. Compton, Compt. rend. **154** (1912), 1646; **157** (1913), 797. — P. Karrer, C. Nägeli u. L. Lang, Helvet. chim. acta **3** (1920), 573. — M. Bridel u. R. Arnold, Journ. de Pharm. et Chim. VII. **23** (1921), 61. — Vgl. auch die im I. Band, S. 760, Anm. 1, aufgeführte Literatur.

[2]) Berl. Berichte **56** (1923), 857.

[3]) Journ. chem. Soc. **125** (1924), 1337.

[4]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. **117** (1921), 172.

[5]) Compt. rend. **185** (1927), 1514.

Nach L. Rosenthaler[1]) haben syrische Aprikosenkerne einen wesentlich höheren mittleren Amygdalingehalt (6,04 %) als die einer andern, nicht näher bezeichneten Sorte mit 4,39 %. Zwei Muster von Pfirsichkernen erhielten im Mittel 3,69 und 3,53 % Amygdalin. Die Regel, daß die kleinsten Samen reicher an Amygdalin sind als die größeren, traf in 3 von 4 Fällen zu.

In Pflaumenkernen[2]) haben G. Kaßner und K. Eckelmann[3]) durch Ausziehen des entfetteten Materials mit Alkohol und Ausfällen des alkoholischen Auszugs mit Äther 1,82 % Amygdalin nachgewiesen.

Da das Emulsin in der Siedehitze seine Wirksamkeit verliert, so muß die Gärung vor Beginn der Destillation bei einer unter 60° liegenden Temperatur vollendet sein. Man verfährt deshalb am besten so, daß man Mandelpulver mit 6 bis 8 Teilen Wasser von 50 bis 60° anrührt, die Masse 12 Stunden sich selbst überläßt und das inzwischen gebildete Öl mit Wasserdampf abtreibt.

Nach einer Vorschrift von M. Pettenkofer[4]) trägt man 12 Teile des entölten Mandelpulvers in 100 bis 120 Teile kochenden Wassers unter Umrühren ein, läßt den Brei noch 15 bis 30 Minuten lang bei der Siedehitze des Wassers stehen und setzt ihn dann zum Abkühlen beiseite. Dem erkalteten Brei mischt man 1 Teil frisches Bittermandelpulver, mit 6 bis 7 Teilen Wasser angerührt, hinzu und läßt das Gemisch 12 Stunden lang mazerieren.

Durch das Behandeln des größeren Teils des Mandelpulvers mit kochendem Wasser soll das Amygdalin besser in Lösung gebracht werden. Um das in 12 Teilen des Pulvers enthaltene Amygdalin zu spalten, genügt das Emulsin aus einem Teil.

Bei der Destillation ist dafür Sorge zu tragen, daß die sehr giftigen Dämpfe der Blausäure nicht in den Destillationsraum gelangen. Man kühlt deshalb während der Operation sehr gut, verbindet die Vorlage luftdicht mit dem Kühler durch Tierblase oder Pergamentpapier und leitet die beim Anheizen der Blase entweichende Luft sowie nicht kondensierte Blausäure durch ein sich von dem Kühlerende abzweigendes Rohr ins Freie.

---

[1]) Ber. d. deutsch. pharm. Ges. **32** (1922), 240.

[2]) Die Kerne enthielten 42,92 % fettes Öl.

[3]) Arch. der Pharm. **252** (1914), 405.

[4]) Liebigs Annalen **122** (1862), 81.

Da der Benzaldehyd in Wasser sehr leicht löslich ist, besonders in blausäurehaltigem, so wird die Hauptmenge des Öls erst bei der Kohobation des Destillationswassers erhalten.

Die Ausbeute an ätherischem Öl beträgt bei bittern Mandeln 0,5 bis 0,7%, bei Aprikosenkernen 0,6 bis 1,8%.

Da in vielen Fällen der Blausäuregehalt der Verwendung des Bittermandelöls im Wege steht, so wird das Öl nötigenfalls entblausäuert. Dies geschieht, indem man das Öl mit Kalkmilch und Eisenvitriol durchschüttelt, wobei die Blausäure in Form von unlöslichem Calciumferrocyanid niedergeschlagen wird. Der zurückbleibende Benzaldehyd wird mit Wasserdampf rektifiziert. Ist die Operation regelrecht ausgeführt, so enthält das Öl keine Spur von Blausäure mehr, wovon man sich durch die in Bd. I, S. 669 angegebene Berlinerblau-Reaktion überzeugt.

An Stelle des entblausäuerten Öls wird manchmal auch der viel billigere, auf chemischem Wege gewonnene Benzaldehyd gebraucht. Dieser kann aber wegen seines, durch einen Gehalt an gechlorten Produkten bedingten schlechten Geruchs und Geschmacks nur bei der Herstellung gewöhnlicher Seifen, nicht aber in der Liqueur- und Parfümeriefabriktion Verwendung finden. Die Bestimmung des Chlorgehalts, der hier zum Verräter wird, ist im Bd. I, S. 779 bis 786 beschrieben.

Eine Verfälschung des entblausäuerten Bittermandelöls mit chlorfreiem Benzaldehyd kann höchstens durch den weniger feinen Geruch und Geschmack erkannt werden. Da ein Nachweis auf chemischem Wege nicht möglich ist, so ist man beim Bezug von blausäurefreiem Öl auf die Vertrauenswürdigkeit des Fabrikanten angewiesen.

Eigenschaften. Blausäurehaltiges Bittermandelöl ist eine anfangs farblose, später gelb werdende, stark lichtbrechende Flüssigkeit von dem bekannten Geruch der gekauten bittern Mandeln. Das Riechen am Bittermandelöl ist wegen der großen Giftigkeit der Blausäure zu vermeiden oder hat wenigstens mit Vorsicht zu geschehen! d_{15° 1,045 bis 1,070. Eine größere Dichte ist auf einen abnorm hohen Gehalt an Blausäure oder vielmehr an Benzaldehydcyanhydrin zurückzuführen. (Vgl. unter „Zusammensetzung" auf Seite 849.) Frisch bereitetes Bittermandelöl ist neutral. Später nimmt es, infolge der Oxydation des Benzaldehyds zu Benzoesäure, saure Reaktion an.

α_D meist ± 0, in einzelnen Fällen sind ganz schwach rechtsdrehende Öle, bis $+0°9'$, beobachtet worden. $n_{D20°}$ 1,532 bis 1,544. Die Höhe des Brechungsindex ist dem Blausäuregehalt umgekehrt proportional. In Wasser ist das Öl verhältnismäßig leicht löslich; ein Teil erfordert etwas über 300 Teile reinen Wassers zur Lösung. Die Lösungsfähigkeit des blausäurehaltigen Wassers ist jedoch bedeutend größer. Bittermandelöl löst sich in 1 bis 2 Vol. und mehr 70 %igen, sowie in 2,5 Vol. und mehr 60 %igen Alkohols; mit der Zeit büßen die Öle an Löslichkeit in 60 %igem Alkohol ein. Der Blausäuregehalt ist sehr verschieden, bei Rohölen wesentlich höher als bei rektifizierten. So ist bei einem Rohöl ($d_{15°}$ 1,090; $n_{D20°}$ 1,52986) 11 % CNH und bei einem rektifizierten Öl ($d_{15°}$ 1,053; $n_{D20°}$ 1,54497) nur 0,56 % CNH gefunden worden. Hieraus geht hervor, daß für das zu Arzneizwecken verwendete Öl unbedingt ein bestimmter Gehalt an Blausäure zu fordern ist. Nach der Nordamerikanischen Pharmakopöe (U. S. Ph. 10 [1926]) soll das Öl einen Gehalt von 2 bis 4 % besitzen; die Bestimmung der Blausäure ist beschrieben in Bd. I, S. 770. Der Gehalt an Benzaldehyd soll nach demselben Arzneibuch mindestens 85 % betragen. Zu seiner Bestimmung wird die Phenylhydrazinmethode (s. Bd. I, S. 744) angewandt.

Bei der Destillation des Öls über freiem Feuer, die wegen der Entwicklung von Blausäuredämpfen nur unter besondern Vorsichtsmaßregeln auszuführen ist, geht zuerst ein stärker, später ein schwächer blausäurehaltiges Destillat über. Im Rückstand findet sich Benzoïn, das hauptsächlich während der Destillation durch Polymerisation des Benzaldehyds unter der Einwirkung der Blausäure entsteht. Siehe auch unter „Aufbewahrung", S. 851.

Entblausäuertes Bittermandelöl oder natürlicher Benzaldehyd ist eine farblose, optisch inaktive Flüssigkeit; Sdp. 179°; $d_{15°}$ 1,050 bis 1,055, ein höheres spez. Gewicht kann durch einen stärkeren Gehalt an Benzoesäure bedingt sein; $n_{D20°}$ 1,542 bis 1,546; löslich in 1 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols u. m. Gegen den Sauerstoff der Luft ist der reine Benzaldehyd viel empfindlicher als das blausäurehaltige Öl, bei dem die Blausäure eine konservierende Wirkung ausübt. Luftzutritt führt den Benzaldehyd ziemlich schnell in Benzoesäure über.

Zusammensetzung. Bittermandelöl setzt sich zusammen aus Benzaldehyd, Blausäure und Benzaldehydcyanhydrin (Phenyloxyacetonitril oder Mandelsäurenitril). Bei der Spaltung des Amygdalins durch den Gärungsprozeß entstehen Benzaldehyd und Blausäure, die sich bei längerer Berührung zu Benzaldehydcyanhydrin vereinigen:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} + \underset{\text{Blausäure}}{CNH} = \underset{\text{Benzaldehydcyanhydrin.}}{C_6H_5CH(OH)CN.}$$

Der Beweis dafür, daß im Bittermandelöl wirklich Benzaldehydcyanhydrin enthalten ist, wurde von Fileti[1]) erbracht. Bei der Reduktion von Bittermandelöl erhielt er Phenyläthylamin, während ein frisches Gemisch von Blausäure und Benzaldehyd nur Methylamin lieferte.

Benzaldehydcyanhydrin ist ein leicht zersetzlicher Körper, der schon bei der Destillation mit Wasserdampf oder im Vakuum in seine Komponenten zerfällt. Es kann daher erst nach der Destillation im Öl entstehen. Seine Bildung geschieht besonders reichlich, wenn das Öl mit stark blausäurehaltigem Wasser längere Zeit in Berührung bleibt, wie es manchmal nach der Destillation der Fall ist.

Da Benzaldehydcyanhydrin ein ziemlich hohes spez. Gewicht hat, nämlich 1,124, so wird das Öl um so schwerer und um so stärker blausäurehaltig sein, je mehr von jenem gegenwärtig ist. Während normale Öle mit dem spez. Gewicht 1,052 bis 1,058 1,6 bis 4 % Blausäure enthielten, wurde bei Ölen von der Dichte 1,086 bis 1,096 9 bis 11,4 % Blausäure konstatiert. Bei einem zur Aufklärung dieser Verhältnisse unternommenen Versuch ergab sich, daß das spez. Gewicht von reinem Benzaldehyd nach zweitägigem Stehen mit einer wäßrigen, 20 %igen Cyanwasserstofflösung von 1,054 bis 1,074 gestiegen war[2]).

Über das Gleichgewicht Benzaldehyd + Blausäure $\rightleftarrows$ Benzaldehydcyanhydrin siehe die Abhandlung von P. H. Wirth[3]).

Da Geruch und Geschmack des aus Bittermandelöl gewonnenen Benzaldehyds im allgemeinen für besser gelten als beim besten künstlichen Produkt, so kann man annehmen, daß in ersterem noch ein bis jetzt unbekannter

[1]) Gazz. chim. ital. 8 (1878), 446; Berl. Berichte 12 (1879), 296.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 42.
[3]) Arch. der Pharm. 249 (1911), 382.

Bestandteil vorkommt. F. D. Dodge[1]) versuchte diesen zu isolieren, indem er 60 g eines von Blausäure befreiten Bittermandelöls in 100 ccm Äther löste und die Lösung mit 200 g konz. Bisulfitlösung versetzte. Nach 18 Stunden wurde die entstandene Bisulfitverbindung abfiltriert, mit Äther gewaschen und das Ätherextrakt nach Schütteln mit etwas Sodalösung im Vakuumexsikkator abgedunstet, wobei ungefähr 0,2 % gelbes Öl zurückblieb, das schwerer als Wasser war und einen angenehmen, charakteristischen Geruch aufwies. Es konnte noch nicht näher identifiziert werden. Künstlicher Benzaldehyd gab bei derselben Behandlung Spuren eines Öls ohne ausgesprochenen Geruch.

Verfälschung und Prüfung. Der qualitative Blausäurenachweis ist beschrieben in Bd. I, S. 669, die quantitative Blausäurebestimmung in Bd. I, S. 770.

Der Nachweis von fremden Ölen im Bittermandelöl gelingt leicht, wenn man den Benzaldehyd in seine Verbindung mit Bisulfit überführt und von den nicht aldehydischen Beimengungen trennt.

In ein größeres Reagensglas von etwa 100 g Inhalt werden 5 g des zu untersuchenden Öls mit 45 g Natriumbisulfitlösung gegeben und gut umgeschüttelt. Dann fügt man noch 60 g Wasser hinzu und stellte das Glas in heißes Wasser, worauf bei reinen Ölen eine klare Auflösung erfolgt. Fremde Körper sammeln sich an der Oberfläche der Flüssigkeit an und können getrennt und weiter untersucht werden.

Zur Prüfung auf Nitrobenzol (Mirbanöl) nimmt man entweder das auf der Bisulfitlösung schwimmende oder das ursprüngliche Öl, löst es in der zwanzigfachen Menge Alkohol, verdünnt mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, setzt etwas Zink und verdünnte Schwefelsäure hinzu und überläßt das Gemisch einige Stunden sich selbst. Dann filtriert man, befreit die Lösung durch Eindampfen vom Alkohol und kocht sie kurze Zeit mit einem Tropfen Kaliumbichromatlösung. Etwa vorhandenes Nitrobenzol wird zu Anilin reduziert, das sich durch violette Färbung der Flüssigkeit zu erkennen gibt.

Die häufigste Verfälschung des Bittermandelöls, des blausäurehaltigen sowohl wie des blausäurefreien, besteht in dem Zusatz oder der Substituierung von künstlichem Benzaldehyd. Da dieser von der Darstellung her vielfach chlorhaltige Produkte beigemengt enthält, so ist durch den Nachweis von Chlor auch

[1]) 8th International Congress of applied chemistry, Washington and New York, 1912. Bd. 17, S. 15.

der Nachweis von künstlichem Benzaldehyd erbracht. Man wählt hierzu am besten die in Bd. I, S. 780 beschriebene Verbrennungsmethode.

Da auch chlorfreier Benzaldehyd im Handel vorkommt, so ist das Ausbleiben der Chlorreaktion noch keineswegs ein Zeichen für die Reinheit des Öls. In allen Fällen aber, wo Chlor gefunden wird, ist mit positiver Gewißheit der Beweis für die Verfälschung mit künstlichem Benzaldehyd erbracht.

Spirituszusatz, der auch nicht selten gefunden wird, ist auf die gewöhnliche Weise zu erkennen.

Zahlreiche beobachtete Verfälschungen werden in den Berichten von Schimmel & Co. mitgeteilt[1]).

Über verschiedene Methoden zur Bestimmung von Benzaldehyd im Bittermandelöl siehe Dodge, Anm. 1, S. 850 und Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 29.

Aufbewahrung. Läßt man kleine Mengen Benzaldehyd in einem offenen Schälchen an der Luft stehen, so scheiden sich bald Kristalle aus, und in kurzer Zeit ist das Ganze in einen Kristallbrei von Benzoesäure verwandelt. Derselbe Vorgang findet statt, wenn Benzaldehyd in halb gefüllten Flaschen aufbewahrt wird. Man sollte deshalb Benzaldeyd stets in ganz vollen, gut verschlossenen Flaschen aufheben, wo eine solche Umwandlung nicht vor sich gehen kann. Wie besondere Versuche[2]) ergeben haben, wirkt ein Zusatz von 10 % Spiritus konservierend; bei Zusatz von nur 5 % treten die Oxydationserscheinungen noch kräftiger auf als beim unverdünnten Öle.

Blausäurehaltiges Bittermandelöl wird viel weniger leicht oxydiert als blausäurefreies. Es spielt hier die Blausäure dieselbe konservierende Rolle wie ein 10%iger Spirituszusatz.

Neben Benzoesäure bilden sich beim längeren Aufbewahren auch Benzoin ($C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot C_6H_5$), das sich im Öl in Form von glänzenden, dicken Prismen abscheidet, sowie Aldehydharze, die die Gelbfärbung verursachen[3]).

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1918**, 9 (Chlor von künstlichem Benzaldehyd herrührend, *Spiritus, Nitrobenzol*); **1919**, 4 (Chlor); **1920**, 7 (Chlor, Glycerinester); **1922**, 98 (Chlor, Nitrobenzol); **1924**, 7 (Benzylbenzoat); **1925**, 8 (Chlor, Nitrobenzol).

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1895**, 47.

[3]) Pharm. Ztg. **1921**, 916.

480. Kirschlorbeeröl.

Oleum Laurocerasi. — Essence de Laurier-Cerise. — Oil of Cherry-Laurel.

Herkunft und Gewinnung. Der in Persien und den Kaukasusländern einheimische *Prunus laurocerasus* L. wird in Ländern mit gemäßigtem Klima vielfach kultiviert und besonders als Schmuckpflanze gezogen.

Das aus den Blättern des Kirschlorbeers destillierte Öl ist in seinen Eigenschaften dem Bittermandelöl äußerst ähnlich und nur durch einen etwas abweichenden Geruch davon zu unterscheiden. Bei der Darstellung verfährt man nach L. Rosenthaler[1]) zweckmäßig so, daß man die gut zerkleinerten Blätter[2]) zunächst eine Zeitlang mit Wasser kocht. Nach dem Erkalten gibt man Emulsin in Form eines kalt bereiteten wäßrigen Auszuges von Kirschlorbeerblättern zu der Flüssigkeit und destilliert nach einiger Zeit das entstandene Öl mit Wasserdampf ab. Die Ausbeute an Öl beträgt etwa 0,05 %.

Das Öl entsteht wie bei den bitteren Mandeln durch Spaltung eines Glucosids durch Emulsin. Das Glucosid der Kirschlorbeerblätter, das Prulaurasin[3]), $C_{14}H_{17}O_6N$, ein Monoglucosid, ist der Racemkörper von Prunasin (β-Glucose + d-Benzaldehydcyanhydrin) und Sambunigrin (β-Glucose + l-Benzaldehydcyanhydrin). Es kristallisiert in dünnen, farblosen Nadeln, hat leicht bitteren Geschmack, schmilzt bei 120 bis 122°, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigäther, fast unlöslich in Äther und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Emulsin zerlegt das Prulaurasin in Blausäure (8,59 %), Glucose (61,24 %) und Benzaldehyd.

Nach älteren Angaben sollte ein Teil des Öls und der Blausäure seine Entstehung nicht dem Glucosid verdanken, sondern diese beiden Substanzen sollten schon fertig gebildet in den Blättern vorhanden sein. C. Ravenna und M. Tonegutti[4]) wiesen aber nach, daß die Blätter freie Blausäure nicht enthalten.

[1]) Schweiz. Apoth.-Ztg. **62** (1924), 705.

[2]) Junge Blätter enthalten mehr ätherisches Öl als ausgewachsene.

[3]) H. Hérissey, Compt. rend. **141** (1905), 959; Journ. de Pharm. et Chim. VI. **23** (1906), 5. — E. Fischer u. M. Bergmann, Berl. Berichte **50** (1917), 1047. — R. J. Caldwell u. St. L. Courtauld, Journ. chem. Soc. **91** (1907), 671. — E. Bourquelot, Journ. de Pharm. et Chim. VII. **17** (1918), 359.

[4]) Chem. Zentralbl. **1910**, II. 892.

Über die Darstellung des in den Apotheken gebrauchten Kirschlorbeerwassers sind verschiedene Arbeiten erschienen, auf die hier hingewiesen sei[1]).

Eigenschaften. Kirschlorbeeröl ist von Bittermandelöl nur durch den Geruch zu unterscheiden, besonders, wenn man den Benzaldehyd vorher an Bisulfitlösung gebunden hat. Alle übrigen Eigenschaften stimmen fast vollständig mit denen des Bittermandelöls überein. d_{15° 1,046 bis 1,067; α_D meist inaktiv, zuweilen ganz schwach drehend, $+0^\circ 12'$ bis $-0^\circ 46'$; n_{D20° 1,539 bis 1,543; S. Z. 1,6 bis 10; löslich meist schon in etwa 7 Vol. 50%igen, in 2,5 bis 4 Vol. 60%igen (die Löslichkeit in 60%igem Alkohol läßt mit der Zeit nach) und in 1 bis 2 Vol. 70%igen Alkohols; S. Z. 1,6 bis 2,8; Blausäuregehalt 0,4 bis 4,1 %, selten höher (bis über 8%!).

Da Kirschlorbeeröl wegen seines Blausäuregehalts sehr giftig ist, so ist bei seiner Verwendung auf diese Eigenschaft Rücksicht zu nehmen.

Zusammensetzung. Wie das Bittermandelöl, so enthält auch das Kirschlorbeeröl Benzaldehyd, Blausäure und Benzaldehydcyanhydrin (Phenyloxyacetonitril)[2]); selbstverständlich werden auch hier dieselben Schwankungen stattfinden wie beim Bittermandelöl (vgl. dieses).

Neben den genannten Körpern finden sich nach W. A. Tilden[3]) Spuren einer andern Substanz, die vermutlich den von Bittermandelöl abweichenden Geruch bedingt. Schüttelt man das Öl mit Natriumbisulfitlösung aus, so bleibt eine dunkelgefärbte Flüssigkeit zurück, die bei der Oxydation mit Chromsäure Benzoesäure liefert. Tilden vermutete in dem Körper Benzylalkohol.

Verfälschungen und Prüfung. Kirschlorbeeröl ist denselben Verfälschungen wie Bittermandelöl ausgesetzt. Der Nachweis

---

[1]) M. Bridel u. N. Delabrière, Journ. de Pharm. et Chim. VII. 6 (1912), 511. — O. Rößler, Arch. der Pharm. 255 (1917), 151. — H. Holdermann, ebenda 257 (1919), 69. Bei der Aufbewahrung von Kirschlorbeerwasser in gefüllten, vor Licht geschützten Kanistern machte M. Viard (Les Parfums de France 1924, 216) die Beobachtung, daß die Stärke des Kirchlorbeerwassers beträchtlich abnahm, obwohl der Gehalt an Blausäure sich wenig änderte. Die Untersuchung des Wassers ergab, daß sich Benzylbenzoat, und zwar durch Kondensation zweier Moleküle Benzaldehyd, gebildet hatte.

[2]) Fileti, Gazz. chim. ital. 8 (1878), 446; Berl. Berichte 12 (1879), 296.

[3]) Pharmaceutical Journ. III. 5 (1875), 761.

geschieht auf die nämliche Weise, wie bei diesem Öle auf Seite 850 angegeben ist.

481. Kirschkernöl.

Zerkleinerte Kirschkerne (Kerne mit den Steinschalen) der Sauerkirsche *Prunus cerasus* L. gaben bei der Destillation nach vorhergegangenem Einmaischen 0,016 % ätherisches Öl von folgenden Eigenschaften: $d_{15°}$ 1,0532, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D20°}$ 1,53888, löslich in 2,5 Vol. u. m. 60 %igen Alkohols. Der Blausäuregehalt betrug 0,27 %. Das Öl war farblos bis blaßgelb und roch zwar ähnlich wie Bittermandelöl, aber doch deutlich davon verschieden[1]).

F. Rabak[2]) berichtet über das ätherische Öl, das er aus den von fettem Öl befreiten Preßkuchen in einer Ausbeute von 1 % erhalten hatte. $d_{4°}$ 1,012; Gehalt an Blausäure 7,94 %, Gehalt an Benzoesäure 67,95 % (!Druckfehler?).

482. Wildkirschenrindenöl.

Die Rinde des auf dem nordamerikanischen Kontinent gedeihenden Wildkirschenbaumes *Prunus virginiana* Mill. (*Prunus serotina* Poir.), ist bei den Eingeborenen seit langer Zeit zur Bereitung von aromatischen Getränken und von Hausmitteln in Gebrauch und schon in die ersten Ausgaben amerikanischer Pharmakopöen aufgenommen worden. Der Gehalt des Destillats der Rinde an blausäurehaltigem ätherischem Öl wurde im Jahre 1834 bei seiner Untersuchung von St. Procter[3]) erkannt. Wm. Procter[4]) stellte im Jahre 1838 fest, daß das Öl in der Rinde nicht fertig gebildet vorhanden ist, sondern in ähnlicher Weise entsteht wie Bittermandelöl. Die eingehendsten Untersuchungen der Rinde und ihrer wesentlichen Bestandteile wurden von F. B. Power mit H. Weimar[5]) und C. W. Moore[6]) ausgeführt.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 109.

[2]) U. S. Dept. Agric., Bull. Nr. 350, 1916; Bull. Agr. Intell. **7** (1916), 1325; Journ. Soc. chem. Industry **36** (1917), 159.

[3]) Americ. Journ. Pharm. **6** (1834), 8.

[4]) Ebenda **10** (1838), 197.

[5]) Pharm. Rundschau (New York) **5** (1887), 203.

[6]) Journ. chem. Soc. **95** (1909), 243.

Die gepulverte Rinde liefert nach dem Einmaischen mit Wasser 0,2% Öl, das dem Öl aus bittern Mandeln gleicht, größtenteils aus Benzaldehyd besteht und stark blausäurehaltig ist[1]). Spez. Gewicht 1,045 bis 1,050.

Die Rinde enthält nach Power und Moore dasselbe Glucosid, l-Mandelnitrilglucosid (Amygdonitrilglucosid) $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$, das Hérissey[2]) einige Jahre früher aus der nahe verwandten Art *Prunus padus* L. dargestellt hatte. Aus dem alkoholischen Extrakt der Rinde isolierten sie durch Wasserdampfdestillation neben einer kleinen Menge Benzoesäure ein ätherisches Öl, jedoch in so geringer Ausbeute, daß nur der Siedepunkt (100 bis 120° bei 5 mm Druck) bestimmt werden konnte. Der Geruch war angenehm aromatisch, aber durchaus verschieden von dem des Benzaldehyds. Die Rinde enthielt 0,075% Blausäure.

L. Rosenthaler[3]) fand in den Samen des Wildkirschenbaumes ein Blausäureglucosid, und zwar l-Amygdalin, Smp. 210°. Den Nachweis, daß die l-Form des Glucosids vorlag, lieferte der Autor, indem er den Körper mit konzentrierter Salzsäure zur Trockene eindampfte und in l-Mandelsäure (Smp. 132°) überführte. Das Ergebnis der Untersuchung bestätigt die Tatsache, daß in den Samen von *Prunus*-Arten bisher noch nie ein andres Glucosid als l-Amygdalin gefunden wurde.

Auch die Blätter der Wildkirsche geben bei der Destillation ein blausäurehaltiges Wasser[4]).

Prunus virginiana enthält in der Wurzelrinde größere Mengen von Glucosid als in der Zweigrinde und der Stammrinde. C. Verne Nichols[5]) hat nachgewiesen, daß dieser Unterschied dem Einfluß der Sonnenstrahlen zugeschrieben werden muß. Er untersuchte die Stammrinde mehrerer Bäume von der Nord- und Südseite und fand bei den Mustern, die von der Südseite stammten, also dem Sonnenlichte ausgesetzt waren, etwa 1/6 Amygdalin mehr als bei denen von der Nordseite.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1890**, 48.

[2]) Journ. de Pharm. et Chim. IV. **26** (1907), 194. — Arch. der Pharm. **245** (1907), 475, 641.

[3]) Schweiz. Apotheker-Ztg. **60** (1922), v. 14. Sept.

[4]) Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreiches, Berlin 1891. III. Aufl., S. 765. — Über das in den Blättern und der Rinde enthaltene Enzym siehe V. R. Krieble, Journ. Americ. chem. Soc. **35** (1913), 1643.

[5]) Journ. Americ. pharm. Assoc. **1917**, 540.

483. Öl von Prunus sphaerocarpa.

Die Rinde von *Prunus sphaerocarpa* Sw., einem in den gebirgigen Teilen der meisten Staaten Brasiliens häufigen Baum, liefert nach Th. Peckolt[1]) bei der Destillation 0,046 % ätherisches Öl, das wie Bittermandelöl riecht; $d_{18°}$ 1,0409. Die Blüten dieses Baumes besitzen gleichfalls Benzaldehydgeruch. Aus den Samen isolierte der Autor 0,910 % kristallinisches Amygdalin, aus den Blättern und der Rinde erhielt er nur amorphe Substanz, die aber mit Emulsin reagierte.

Die frischen Blätter ergaben ein schwaches Destillat, dessen Blausäuregehalt in den Monaten, in denen es gewonnen wurde, sehr verschieden war. So lieferte das frische Material Anfang März (Sommer) 0,085 %, Anfang September (Winter) 0,0016 %, Anfang Dezember (Frühling) 0,005 % wasserfreie Blausäure.

484. Pfirsichöl.

Das in nur verschwindend kleinen Mengen im Fleisch der Pfirsiche (*Prunus persica* Jess.) enthaltene ätherische Öl ist von F. B. Power und V. K. Chesnut[2]) hergestellt und untersucht worden. Sie verwendeten dafür das frische Fleisch ausgesuchter und sorgfältig entsteinter Früchte (Georgia Belle). Das Rohmaterial wurde auf einmal in verschiedenen Mengen (106,6 kg, 120,2 kg und 14,18 kg) ohne Zugabe von Wasser der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Menge der gesammelten Destillate betrug je 65 Liter, beim letzten Versuch 12 Liter. Durch wiederholte Kohobation der Destillate wurden die riechenden Bestandteile auf ein Volumen von 4, 2 und 0,5 Litern Flüssigkeit gebracht. Aus einem solchen konzentrierten Destillat gewannen die Autoren durch öfteres Ausschütteln mit Äther 0,00074 % ätherisches Öl. In einem andern Falle, in dem man 155,6 kg Pfirsiche destillierte und das ganze Destillat mit Äther extrahierte, betrug die Ausbeute an ätherischem Öl 1,2774 g = 0,00082 %.

Das Öl war eine hellgelbe, klare, stark nach Pfirsichen riechende Flüssigkeit, die beim Abkühlen unter die normale Temperatur eine feste, durchsichtige, mit kleinen nadelförmigen

---

1) Berichte der deutsch. pharm. Ges. **20** (1910), 594.

2) Journ. Americ. chem. Soc. **43** (1921), 1725; **44** (1922), 2966.

Kristallen durchsetzte Masse bildete. Anscheinend bestanden diese Kristalle aus einem Paraffinkohlenwasserstoff, der bei etwa 52° schmolz.

In der Hauptsache bestand das Öl aus den Linalylestern der Ameisen-, Essig-, Valerian-, und Caprylsäure, sowie aus etwas Acetaldehyd und Furfurol. Letzteres war wohl bei der Destillation durch Einwirkung der organischen Säuren auf den Zucker der Früchte entstanden. Cadinen oder eine Verbindung, die dieselbe charakteristische Farbreaktion wie dieses Sesquiterpen (mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure purpurrote Farbe) gab, schien auch vorhanden zu sein.

Um die Anwesenheit des Linalools im Pfirsichöl einwandfrei nachzuweisen, destillierten Power und Chesnut 135 kg frischer, entkernter Pfirsiche mit Wasserdampf, kohobierten das Destillat und kochten das schließlich gewonnene konzentrierte Destillat (1350 g) mit Natriumhydroxyd unter Rückfluß. Durch Destillation der alkalischen Flüssigkeit wurden hierauf 0,2797 g = 0,00021 % eines alkoholischen Produktes (Linalool) gewonnen, das durch Oxydation mit Chromsäuregemisch über Geraniol in Citral und kleine Mengen Aceton und Lävulinsäure übergeführt werden konnte. Der Nachweis des Citrals geschah durch die Farbreaktion mit Schiffs Reagens (mit Schwefeldioxyd entfärbte Fuchsinlösung), das mit diesem Aldehyd eine tief purpurrote Färbung hervorruft, während es andere Aldehyde im allgemeinen violett färbt.

In dem verseiften, mit Äther extrahierten Destillat waren sehr geringe Mengen von Methylalkohol vorhanden (Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Formaldehyd). Die Säuren wurden durch ihre Silbersalze charakterisiert und die Aldehyde (Acetaldehyd und ein höherer homologer Aldehyd) über die Bisulfitverbindungen gewonnen.

Blausäure oder Benzaldehyd konnten in dem Destillat der Pfirsiche nicht nachgewiesen werden. Demnach kommt Amygdalin nur in den Kernen der Pfirsiche (s. Anm. 2, S. 844) vor.

Blausäure und Benzaldehyd sind aus den verschiedenen Teilen vieler anderer Rosaceen erhalten worden. So beispielsweise aus den Blättern, Zweigen und Kernen des Pfirsichbaumes (*Prunus persica* Jess.), aus dem Fleisch der Kirsche (*Prunus*

cerasus L.), aus den Pflaumenkernen (*Prunus domestica* L.), aus der Rinde, den Blättern, Blüten und Samen von *Prunus padus* L., aus den jungen Blättern und Blüten der Schlehe (*Prunus spinosa* L.), aus Rinde und Blättern von *Prunus myrtifolia* (L.) Urb. und *P. occidentalis* Sw. und aus den Blättern von *P. macrophylla* Sieb. et Zucc. Eine Zusammenstellung aller Benzaldehyd und Blausäure liefernden Pflanzen befindet sich auf S. 668 im I. Bd. dieses Werkes[1]).

Familie: LEGUMINOSAE.

485. Cassieblütenöl von Acacia farnesiana.

Herkunft. *Acacia farnesiana* Willd., ein wahrscheinlich in Westindien[2]) und vielleicht auch im tropischen Westafrika[3]) einheimischer Strauch, ist gegenwärtig in den wärmeren Klimaten aller Erdteile weit verbreitet, so in Ägypten, Australien, den Hawaii-Inseln, den Philippinen, in Nord- und Südamerika. Die wohlriechenden Blüten werden zur Gewinnung des Riechstoffs in Südfrankreich, Algerien, Syrien (Beirut), Palästina, Nord-Indien (Naini-Tal, am Südabhang des Himalaja) und in Neu-Kaledonien verwendet.

Unter dem Namen Cassier du Levant, Casillier de Farnèse, Cassier ancien oder einfach Cassier ist der Strauch in Südfrankreich bekannt und wird dort in günstigen Lagen in ausgedehntem Maße aus Samen gezogen und kultiviert.

Wenn die Kulturen[4]) drei bis fünf Jahre alt sind, beginnt in Südfrankreich die Blütenernte. Jede Pflanze vermag 500 bis 600 g Blüten zu liefern, die zweimal wöchentlich in den Monaten September, Oktober, November und zuweilen Dezember

[1]) Es sei auf das im Jahre 1911 erschienene Werk von C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe (Jena, Gustav Fischer) verwiesen, wo die gesamte hierher gehörige Literatur auf S. 273 bis 396 aufgeführt ist.

[2]) Engler-Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien, III. Teil, I. Hälfte, III. Abteil., S. 112.

[3]) E. de Wildeman, Publication de l'État Indépendant du Congo 1906. Notices sur des plantes utiles et intéressantes de la flore du Congo. II. Brüssel 1906, S. 105.

[4]) Vgl. auch L. Mazuyer, Journ. Parfum. et Savonn. 21 (1908), 254.

gesammelt werden. In Frankreich und Algier werden 100000[1]) bis 150000[2]) kg Cassieblüten geerntet. 1 kg Blüten wurde im Jahre 1910 mit 3 Fr. bezahlt[3]).

Während im Norden Indiens schon seit vielen Jahren Cassiepomade aus den Blüten dieser Akazie dargestellt wird, hat man in den eigentlichen Tropen noch niemals den Versuch gemacht, die Blüten der *Acacia farnesiana*[4]) zu verwerten.

Gewinnung. Da sich durch Destillation der Cassieblüten ein ätherisches Öl nicht gewinnen läßt, so extrahiert man die Blüten entweder mit heißem Fett (Pomadeverfahren) oder häufiger mit Petroläther. Das durch das letztere Verfahren erhaltene Cassieextrakt des Handels bildet eine tiefdunkelbraune Masse von salben- bis wachsartiger Konsistenz. Als Ausbeute an Extrakt wird 0,35 bis 0,5 % der Blüten angegeben.

Eigenschaften. Das Öl als solches ist nur sehr selten dargestellt worden. Schimmel & Co.[5]) schüttelten 115 kg Cassiepomade dreimal mit Alkohol aus; von den vereinigten Auswaschungen wurde der Alkohol sorgfältig abdestilliert und das ätherische Öl aus dem noch große Mengen Fett enthaltenden Rückstand durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Das Destillationswasser, in dem der größere Teil der Riechstoffe gelöst war, lieferte bei der Extraktion mit Äther 315 g eines dunkel gefärbten Öls. Zur weiteren Reinigung wurde es zunächst mit Sodalösung behandelt, wobei 28 g, wahrscheinlich aus dem Fette stammender Fettsäuren (Caprinsäure?) und sehr wenig Salicylsäure erhalten wurden. Das nochmals mit Wasserdampf rektifizierte Öl war schwerer als Wasser, von hellgelber Farbe und angenehmem, starkem Cassiegeruch. Die Ausbeute betrug 197 g = 0,171 % der Pomade. Die Konstanten waren folgende: $d_{15°}$ 1,0475, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D20°}$ 1,51331, V. Z. 176.

[1]) R. Leuteritz, Weltwirtschaft und Statistik in Truttwin, Kosmetische Chemie, 2. Aufl. 1924.

[2]) Siehe Fußnote 3 auf S. 858.

[3]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1911**, 76.

[4]) Eine zweite, wegen ihrer Blüten in Südfrankreich kultivierte, aber weniger geschätzte Akazienart ist *Acacia cavenia* Hook. et Arn. Siehe Seite 861.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 21.

H. von Soden[1]) extrahierte 1000 kg Cassieblüten mit Petroläther und erhielt nach Entfernung der wachsartigen Bestandteile 840 g = 0,084 % ätherisches Öl vom Erstp. 18 bis 19°; $d_{27°}$ 1,040; $\alpha_{D25°}$ — 0°40′; S. Z. 42,50; E. Z. 114 = 30,9 % Salicylsäuremethylester.

An einem aus französischem Cassie-Extrakt auf gleiche Weise isolierten Öl wurden von Schimmel & Co.[2]) folgende Konstanten ermittelt: $d_{15°}$ 1,0575, α_D — 0°30′, $n_{D22°}$ 1,51500, S. Z. 25,4, E. Z. 229. Die Ölausbeute betrug 5,65 % vom Extrakt.

Zusammensetzung. Die wichtigsten Bestandteile des Cassieöls sind durch Untersuchungen im Laboratorium von Schimmel & Co.[3]) bekannt geworden. Verwendet wurde dazu ein Öl, das aus indischer Cassiepomade dargestellt war, und dessen Konstanten oben unter „Eigenschaften" angeführt sind. Zunächst wurden dem Öl durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge etwa 11 % Salicylsäuremethylester (Sdp. 224 bis 226°; $d_{15°}$ 1,1770), sowie eine kleine Menge p-Kresol (Oxydation des daraus erhaltenen p-Kresolmethyläthers zu Anissäure, Smp. 180°) entzogen. Das von den Phenolen befreite Öl enthielt Benzaldehyd (Semicarbazon, Smp. 214°), Benzylalkohol (Phthalestersäure, Smp. 105 bis 106°; Phenylurethan, Smp. 177°), ein menthonartig riechendes Keton (Sdp. 200 bis 205°; $d_{15°}$ 0,9327; α_D — 3°50′; Semicarbazon, Smp. 177 bis 178°), Anisaldehyd (Anissäure, Smp. 180°), Decylaldehyd (Semicarbazon, Smp. 97°), Cuminaldehyd (Semicarbazon, Smp. 200°). Ein für den Geruch außerordentlich wichtiger Körper ist ein bei 133° (15 mm) siedendes, veilchenartig riechendes Keton (p-Bromphenylhydrazon, Smp. zwischen 103 und 107°). Wenn auch nicht direkt nachgewiesen, so doch sehr wahrscheinlich gemacht, ist die Gegenwart von Geraniol und Linalool.

In den höher siedenden Anteilen findet sich in dem Öl nach Haarmann & Reimer[4]) Farnesol. (Siehe Bd. I, S. 487.)

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **69** (1904), 270.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 18.

[3]) Ebenda Oktober **1899**, 58; April **1901**, 16; April **1903**, 16. — H. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. **68** (1903), 235. — Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 21. — D. R. P. 139 635 und 150 170.

[4]) Chem. Zentralbl. **1904**, I. 975. D. R. P. 149 603.

486. Cassieblütenöl von Acacia cavenia.

Herkunft und Gewinnung. Neben der auf S. 858 beschriebenen *Acacia farnesiana* wird in Südfrankreich auch *Acacia cavenia* Hook. et Arn. angebaut. Sie ist weniger anspruchsvoll und liefert einen reicheren Ertrag an Blüten, die aber einen nicht so feinen Geruch besitzen wie die der andern Art. Der Handelsname der *A. cavenia* ist Cassier Romain, was wohl damit zusammenhängt, daß sie vor etwa 100 Jahren von Italien nach Cannes gebracht worden sein soll. Ein Vorteil der *A. cavenia* ist der, daß sie weniger empfindlich ist und geringerer Pflege bedarf als *A. farnesiana,* die alljährlich im März sachgemäß beschnitten werden muß, während das bei der ersteren überhaupt nicht geschieht.

Man vermehrt die Pflanze durch Ableger, die, sobald sie Wurzeln geschlagen haben, umgepflanzt werden[1]. Schon im ersten Sommer nach dem Umpflanzen trägt sie Blüten, die beispielsweise im Jahre 1910 in Grasse mit 1,5 Fr. das kg bezahlt wurden[2].

Der Riechstoff wird aus dieser Art auf dieselbe Weise gewonnen, wie aus der *A. farnesiana.*

Zusammensetzung[3]. Das zur Untersuchung verwandte Extrakt war durch Ausziehen der Blüten mit Petroläther gewonnen worden. Aus diesem wurde das ätherische Öl durch Destillation mit Wasserdampf und Ausäthern des Destillationswassers erhalten. Beim Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge wurden aus dem Öl in einem Falle 5,5 % Phenole, 8,8 % Nichtphenole und 1,1 % Salicylsäure, in einem andern Falle 3 % Phenole, 4,5 % Nichtphenole und 1,66 % Salicylsäure, berechnet auf Extrakt, abgeschieden.

Die Phenole bestehen zu mindestens 90 % aus Eugenol (Benzoylverbindung, Smp. 69 bis 70°). Die bereits erwähnte Salicylsäure (Smp. 156°) ist als Methylester in dem Öl enthalten. Nachgewiesen worden sind ferner Benzaldehyd (Semicarbazon, Smp. 214°), Benzylalkohol (Phenylurethan, Smp. 77 bis 78°), Geraniol (Diphenylurethan, Smp. 81°), Anisaldehyd (Anissäure, Smp. 184°; Semicarbazon, Smp. 203 bis

[1] L. Mazuyer, Journ. Parfum. et Savonn. 21 (1908), 254.

[2] Berichte von Roure-Bertrand Fils April 1911, 76.

[3] H. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 68 (1903), 235. — Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 14.

204°), Eugenolmethyläther (Veratrumsäure, Smp. 178°) und ein veilchenartig riechendes Keton. Wahrscheinlich anwesend sind Linalool und Decylaldehyd.

487. Mimosablütenöl.

Aus den Blüten von *Acacia dealbata* Lk., die in Südfrankreich Mimosa genannt wird, ist zuerst von Roure-Bertrand Fils[1]) zu Ende des vorigen Jahrhunderts mit Hilfe von flüchtigen Lösungsmitteln das Extrakt hergestellt worden. Der Baum, der überall da gedeiht, wo er einen stark kieselhaltigen Boden findet, blüht bereits im Januar. Die Kultur von *Mimosa*-Arten hat während der letzten Jahre in Südfrankreich eine beträchtliche Ausdehnung angenommen. 1925 sind ungefähr 80000 kg Mimosablüten für Parfümeriezwecke verwendet worden[2]).

Auch in Italien hat man mit dem Anbau der Pflanze und der Gewinnung des Blütenriechstoffs begonnen. Bei der Extraktion mit Petroläther wird eine Ausbeute von 0,7 bis 0,8 % erhalten.

Aus Mimosablütenextrakt aus Grasse hat H. v. Soden[3]) im Jahre 1904 durch Wasserdampfdestillation 0,018 % (auf frische Blüten bezogen) eines grünlichgelben, in Eis zu einer blätterig kristallinischen Masse (Paraffin?) erstarrenden Öls mit folgenden Konstanten gewonnen: $d_{15°}$ 0,816, $\alpha \pm 0$ oder einige Grade links, S. Z. 12, E. Z. 20,5. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge wurde der Geruch des Öls zwar verändert, doch roch das verseifte Öl noch deutlich mimosenartig; aus der Verseifungslauge ließen sich Säuren abscheiden, die zum Teil fest wurden.

488. Copaivabalsamöl.

Oleum Balsami Copaivae. — Essence de Baume de Copahu. — Oil of Copaiba.

Herkunft. Den seit dem Anfang des 16. Jahrhunderts in Europa bekannten und gebrauchten Copaivabalsam liefern eine Anzahl Arten der in dem Gebiete des Amazonas und seiner Nebenflüsse bis nördlich nach Guayana, Venezuela und Columbia einheimischen Gattung *Copaifera*. Die hauptsächlichsten Balsam-

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1900**, 22; April **1901**, 21.
[2]) Les Parfums de France **1926**, 99.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. **110** (1925), 146.

bäume sind: *Copaifera officinalis* L., *C. guyanensis* Desf., *C. coriacea* Mart., *C. Langsdorffii* Desf., *C. confertiflora* Benth., *C. oblongifolia* Mart., *C. rigida* Benth., *C. reticulata* Ducke und *C. Martii* Hayne[1]). Der bolivianische Balsam stammt von *Copaiba (= Copaifera) paupera* Herzog[2]).

Zur Gewinnung des Balsams wird mit der Axt eine Höhlung in den Stamm geschlagen, oder der Baum wird mit einem zweizölligen Bohrer bis in die Mitte angebohrt, worauf der Balsam durch hineingesteckte Blechrohre ausläuft[2]). Manchmal enthalten die Bäume so reichliche Balsammengen, daß die Harzgänge von selbst platzen und der Balsam aus den senkrechten Rissen an die Oberfläche tritt. Von einzelnen Bäumen werden oft 30 l und mehr Balsam gewonnen[3]). Nach Le Coimte[1]) bohrt man in den oberen Teil des Stammes ein Loch und verschließt es mit einem Holzpfropfen. Ein ähnliches Loch, in dem dann ein Bambusrohr angebracht wird, macht man in den unteren Teil des Stammes. Entfernt man hierauf den Propfen der oberen Öffnung, dann beginnt der Balsam langsam unten auszufließen und wird in geeigneten Gefäßen gesammelt. Nach Beendigung des Balsamflusses werden die beiden Löcher mit Ton verschlossen.

Im Handel unterscheidet man verschiedene, nach ihren Ausfuhrhäfen benannte Sorten von Copaivabalsam[4]). Von diesen sind der Maracaibobalsam (Venezuela, größtenteils von *Copaifera officinalis* stammend) und der Parabalsam die wichtigsten. Letzterer ist von ziemlich dünnflüssiger Beschaffenheit und wird, da er die größte Ausbeute, bis etwa 85 %, liefert, zur Gewinnung des ätherischen Öls bevorzugt. Maracaibobalsam hat eine dickere Konsistenz und gibt bei der Destil-

---

[1]) Ministère de l'Agriculture, de l'Industrie et Commerce, Service des Renseignements **1923**, 1; Rio de Janeiro. Nach Rev. internat. de Renseignements agricoles **1** (1923), 1054.

[2]) C. Hartwich, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **47** (1909), 373.

[3]) Th. Peckolt, Untersuchung der *Copaifera Langsdorffii* Desf., Pharm. Rundsch. (New York) **10** (1892), 234.

[4]) Über die Prüfung des Balsams s. E. Deußen, Copaivabalsame und ihre Verfälschung. Wintersche Verlagshandlung, Leipzig 1914. — Derselbe, Arch. der Pharm. **252** (1914), 590. — L. van Itallie, Pharm. Weekblad **56** (1919), 1185; Chem. Zentralbl. **1919**, IV. 852. — W. Schnellbach, Über den Copaivabalsam und seine Verfälschungen. Inaug.-Dissert. Bern 1927.

lation 35 bis 58 % Öl. Die Ausbeuten[1]) der übrigen Handelssorten sind folgende: Angostura (Brasilien) 52 bis 55 %, Bahia (Brasilien) 44 bis 62 %, Maranham oder Maranhão (Brasilien) 27 bis 56 %, Manaos (Brasilien) bis 83,4 %, Maturin (Venezuela) 41 bis 55 %, Cartagena (Columbia) 40 bis 64 %, Bolivia 23 %, Surinam 24 bis 72 %.

Eigenschaften. Copaivabalsamöl ist eine farblose, gelbliche oder bläuliche Flüssigkeit von dem charakteristischen, pfefferartigen Geruch des Balsams und von bitterlichem, kratzendem und nachhaltigem Geschmack. Meist löslich im gleichen Vol. absoluten Alkohols.

Die Eigenschaften der Öle aus den einzelnen Handelssorten des Balsams sind ziemlich verschieden, besonders was das optische Drehungsvermögen anbetrifft. Die im folgenden angegebenen Zahlen sind die bisher ermittelten Grenzwerte. Die Beobachtungen sind aber noch nicht sehr zahlreich und können sich später durch Berücksichtigung eines größeren Untersuchungsmaterials noch ändern.

ÖL AUS PARA-BALSAM.

d_{15° 0,886 bis 0,910; α_D —7 bis —33°; n_{D20° 1,493 bis 1,502; S. Z. 0 bis 1,9; E. Z. 0 bis 4 (in einem Fall 13); löslich in 5 bis 6 Vol. 95 %igen Alkohols.

ÖL AUS MARACAIBO-BALSAM.

d_{15° 0,900 bis 0,905; α_D — 2° 30′ bis — 14°; n_{D20° um 1,498; S. Z. 0,9 bis 1,0; E. Z. 1 bis 1,6; löslich in 5 bis 6 Vol. 95 %igen Alkohols.

ÖL AUS BAHIA-BALSAM.

d_{15° 0,888 bis 0,909; α_D — 8 bis — 28°; n_{D20° 1,494 bis 1,497; S. Z. 0,5 bis 7,9; E. Z. bis 4 (in einem Fall 14,9); löslich in 5 bis 10 Vol. 95 %igen Alkohols.

ÖL AUS MARANHAM-BALSAM.

d_{15° 0,896 bis 0,905; α_D — 1° 30′ bis — 22°.

---

[1]) Teilweise Beobachtungen von Schimmel & Co. und von Evans Sons Lescher & Webb Ltd. Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 16; April **1908**, 30; April **1909**, 33; April **1910**, 147; April **1911**, 137; April **1915**, 15. Siehe auch E. Praël, Arch. der Pharm. **223** (1885), 740. — Riedels Berichte und Mentor **1914**, 27. — Bull. van het Koloniaal Mus. te Haarlem No. 52, S. 101. Amsterdam 1913.

ÖL AUS CARTAGENA-BALSAM.

$d_{15°}$ 0,894 bis 0,910; α_D — 2° 30′ bis — 23°.

ÖL AUS MATURIN-BALSAM. (5 Untersuchungen.)

$d_{15°}$ 0,899 bis 0,904; α_D — 7° 30′ bis — 10° 10′; $n_{D20°}$ 1,497 bis 1,500; S. Z. 0 bis 0,6; E. Z. 0,9 bis 3,6; löslich in 5 bis 6 Vol. 95 %igen Alkohols.

ÖL AUS ANGOSTURA-BALSAM. (1 Untersuchung.)

$d_{15°}$ 0,9161; α_D — 2° 20′; $n_{D20°}$ 1,50169; S. Z. 10,9; E. Z. 0; löslich in 5,5 Vol. 95 %igen Alkohols.

ÖL AUS BALSAM VON BRITISCH-GUAYANA. (1 Untersuchung[1]).)

d 0,924; α_D — 9°. Ölgehalt des Balsams, durch Verdunsten bei 100° bestimmt, 52,1 %.

ÖL AUS BALSAM VON NIEDERLÄNDISCH-GUAYANA. (Surinam, von *Copaifera guyanensis*.)[2])

$d_{15°}$ 0,903 bis 0,906; α_D — 7° 30′ bis — 10° 30′; S. Z. 0; E. Z. 6,7; Acetylzahl 28,4[3]).

ÖL AUS BALSAM VON MANAOS[4]).

$d_{15°}$ 0,9036 bis 0,9095; α_D — 16° 4′ bis — 32° 28′; $n_{D20°}$ 1,50045 bis 1,53012; S. Z. 0,3 bis 0,6; E. Z. 0,9 bis 6,4; löslich in 6 Vol. 95 %igen Alkohols.

ÖL AUS BALSAM VON COLUMBIA von *Copaifera officinalis*.

Ein im Imperial Institute zu London[5]) untersuchter Copaivabalsam lieferte 45,5 % ätherisches Öl (d 0,899; α_D — 21,65°), das von 255 bis 270° siedete.

ÖL VON BOLIVIANISCHEM BALSAM. (1 Untersuchung[6]).)

$d_{15°}$ 0,916; α_D + 18°; $n_{D20°}$ 1,5048; S. Z. 1,07; V. Z. (kalt) 1,6; löslich in 9 Vol. 95 %igen Alkohols.

[1]) E. W. Bell, Pharmaceutical Journ. **65** (1900), 98.

[2]) J. F. Pool, Jahresb. d. Pharm. **1897**, 74.

[3]) L. van Itallie u. C. H. Nieuwland, Arch. der Pharm. **242** (1904), 539; **244** (1906), 161.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 15.

[5]) Bull. Imp. Inst. **16** (1918), 147.

[6]) C. Hartwich, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **47** (1909), 373.

Zusammensetzung. R. Blanchet[1]) sowie E. Soubeiran und H. Capitaine[2]) hatten bei der Untersuchung des Öls durch Einleiten von Salzsäure in Copaivaöl ein festes Chlorhydrat erhalten, dessen Smp. in dem einen Falle bei 77°, in dem andern bei 54° gefunden wurde. Die Analysen stimmten auf $(C_{10}H_{16}2HCl)_x$. Späteren Untersuchern ist es weder aus Para- noch aus Maracaiboöl gelungen ein festes Chlorhydrat zu gewinnen[3]). Bei der Oxydation dieser beiden Öle mit Salpetersäure erzielte L. Posselt[4]) ebensowenig wie E. G. Strauß[5]) nennenswerte Resultate. Bessern Erfolg hatten S. Levy und P. Engländer[6]), als sie das Öl aus Parabalsam mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydierten. Sie erhielten eine kristallinische, bei 140° schmelzende Säure, die sich bei der näheren Untersuchung als asymmetrische Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$ auswies. Die geringe Ausbeute, etwa 1½% des angewandten Öls, läßt es zweifelhaft erscheinen, ob die Säure ihre Entstehung dem Hauptbestandteil oder einem noch unbekannten Nebenbestandteil verdankt.

Brix[3]) erhielt beim Oxydieren des Maracaibobalsamöls kleine Mengen Terephthalsäure. Beim Fraktionieren des ganz trocknen Öls über Natrium gewann er aus Maracaiboöl ein blaues Destillat, das die Zusammensetzung $C_{20}H_{32} + H_2O$ hatte.

Durch alle diese Untersuchungen war ein Einblick in die Zusammensetzung des Öls nicht erhalten worden. Erst Wallach[7]) hat feststellen können, daß die Hauptmasse des Öls aus dem auch im Nelkenöl vorkommenden Sesquiterpen Caryophyllen, $C_{15}H_{24}$ (siehe Bd. I, S. 380) besteht. Behandelt man die zwischen 250 und 270° siedende Fraktion mit Eisessig und Schwefelsäure, so entsteht das bei 96° schmelzende, schön kristallisierende Caryophyllenhydrat $C_{15}H_{25}OH$.

E. Deußen und A. Hahn[8]) konnten aus dem Caryophyllen des Copaivaöls als Derivate das Nitrosochlorid und das Nitrosat des

---

[1]) Liebigs Annalen 7 (1833), 156.

[2]) Ebenda 34 (1840), 321.

[3]) Brix, Monatsh. f. Chem. 2 (1882), 507. — J. C. Umney, Pharmaceutical Journ. III. 24 (1893), 215.

[4]) Liebigs Annalen 69 (1849), 67.

[5]) Ebenda 148 (1868), 148.

[6]) Ebenda 242 (1887), 189. — Berl. Berichte 18 (1885), 3206, 3209.

[7]) Liebigs Annalen 271 (1892), 294.

[8]) Chem.-Ztg. 34 (1910), 873.

als α-Caryophyllen bezeichneten inaktiven Kohlenwasserstoffs gewinnen.

Um die Widersprüche der früheren Forschungsergebnisse aufzuklären, untersuchten Schimmel & Co.[1]) die durch Einwirkung von Salzsäure auf das Öl entstehenden Produkte.

Wie bereits erwähnt, wird der Schmelzpunkt des Chlorhydrats von Blanchet zu 77°, von Soubeiran und Capitaine dagegen zu 54° angegeben. Brix und Umney war es überhaupt nicht gelungen, ein festes Chlorhydrat zu erhalten.

Das zur Untersuchung benutzte Öl (150 g; $d_{15°}$ 0,9036; α_D — 9° 58′) wurde durch Fraktionieren in drei ungefähr gleiche Teile zerlegt:

I. Sdp. 113 bis 115° (6 mm), $d_{15°}$ 0,8989, α_D — 8° 7′
II. Sdp. 115 bis 119° (6 mm), $d_{15°}$ 0,8960, α_D — 10° 1′
III. Sdp. 119 bis 133° (6 mm), $d_{15°}$ 0,8968, α_D — 11° 58′,

aus denen in bekannter Weise die Chlorhydrate durch Einleiten von Salzsäure in die gut gekühlten ätherischen Lösungen dargestellt wurden. Nur aus der letzten Fraktion war es ohne besondere Schwierigkeit möglich, ein festes Chlorhydrat zu erhalten. Bei den beiden andern Fraktionen mußte dagegen der Rückstand der Ätherlösung längere Zeit stark abgekühlt und die mit Kristallen durchsetzte ölige Masse auf Ton gestrichen werden. Die Schmelzpunkte der einzelnen Chlorhydrate lagen zwischen 60 und 90°, unterschieden sich also nicht sehr von denjenigen Blanchets sowie Soubeirans und Capitaines. Durch fraktionierte Kristallisation gelang die Trennung. Die Hauptmenge kristallisierte in kleinen Nädelchen, schmolz bei 113 bis 115° ($[\alpha]_D$ — 34° 28′ in einer 2,5%igen Chloroformlösung) und gab beim Mischen mit l-Cadinendichlorhydrat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Das in geringener Menge erhaltene Chlorhydrat vom Smp. 65 bis 70° ($[\alpha]_D$ + 18° 35′ in einer 2,1%igen Chloroformlösung) war identisch mit Caryophyllendichlorhydrat. Die Ausbeute an Cadinendichlorhydrat betrug etwa 4 bis 5%, an Caryophyllendichlorhydrat etwa ½%.

Es ergibt sich hieraus, daß neben dem zuerst von Wallach aufgefunden inaktiven Caryophyllen, das von Deußen und Hahn als α-Caryophyllen charakterisiert worden ist, und neben einem Kohlenwasserstoff, der mit Salzsäure l-Cadinendichlorhydrat liefert, auch aktives β-Caryophyllen in dem Öl vorkommt. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß auch noch andre Sesquiterpenkohlenwasserstoffe in dem Copaivabalsamöl enthalten sind.

Später bestätigten E. Deußen und B. Eger[2]) die Anwesenheit von β-Caryophyllen in den verschiedenen Copaivabalsamölen

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 177.
[2]) Liebigs Annalen **388** (1912), 136. — Chem.-Ztg. **36** (1912), 561.

durch Darstellung eines nach der Formel $C_{12}H_{19}N_3O_6$ zusammengesetzten Derivats, das sie β-Nitrocaryophyllen nennen. Die Verbindung eignet sich durch ihre Unlöslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln zum Nachweis und zur Bestimmung des β-Caryophyllens. Um sie darzustellen behandelt man 2 bis 3 g der zu untersuchenden Ölprobe in 10%iger ätherischer Lösung mit Stickoxyden, wobei das vor Licht geschützte Reaktionsgemisch nicht gekühlt wird, und unterbricht das Einleiten, wenn keine Ausscheidung mehr erfolgt. Nach dem Auswaschen mit Äther kann der Niederschlag gewogen werden. Auf diese Weise fanden Deußen und Eger bei 4 Para-Copaivabalsamölen 9,5 bis 16%, bei 2 Maracaiboölen 3 bis 6%, bei einem Maturinöle 8 bis 9% β-Nitrocaryophyllen. Bei den mit Gurjunbalsamöl verfälschten Ölen wird entsprechend weniger von dieser Verbindung gefunden.

Van Itallie und Nieuwland[1]) fanden im Surinam-Copaivabalsamöl Cadinen oder einen Cadinendichlorhydrat gebenden Kohlenwasserstoff (Smp. des Dichlorhydrats 116 bis 117°; $[\alpha]_D$ in Chloroformlösung $-36°5'$) und einen bei 113 bis 115° schmelzenden Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, der durch Behandlung mit wasserfreier Ameisensäure ein Sesquiterpen mit folgenden Konstanten lieferte: Sdp. 252° (759 mm), $d_{15°}$ 0,952, α_D $-61,7°$, $n_{D15°}$ 1,5189. Außerdem kommen in dem Öl noch andre Sesquiterpene vor. Der Nachweis von Caryophyllen gelang ihnen nicht.

Verfälschung. Daß Copaivabalsamöl als solches verfälscht wird, dürfte wohl selten vorkommen. Häufig ist aber eine Verfälschung des Ausgangsmaterials mit Gurjunbalsam oder afrikanischem Copaiva- oder Illurinbalsam beobachtet worden. Gurjunbalsam unterscheidet sich von Copaivabalsam durch eine Anzahl von Farbrektionen, die aber, wie es bei dieser Art von Reaktionen fast stets der Fall ist, meist mehr oder weniger anfechtbare Resultate geben. Am besten hat sich noch folgende Probe bewährt: Gibt man zu einer Lösung von 4 Tropfen Copaivabalsam in 15 ccm Eisessig, 4 bis 6 Tropfen konzentrierte Salpetersäure, so bleibt reiner Copaivabalsam unverändert, während sich bei Gegenwart von Gurjunbalsam die Eisessiglösung pur-

---

[1]) Anm. 3 auf S. 865.

purrot färbt[1]). Die Öle der beiden Balsame verhalten sich ebenso. Einen weiteren Anhalt für die Anwesenheit des Gurjunbalsamöls gibt die Turnersche Reaktion. Man löst nach Deußen und Eger[2]) 1 Tropfen des zu untersuchenden Öls in 3 ccm Eisessig, setzt 2 Tropfen einer frischen 1 %igen Natriumnitritlösung zu und schichtet die Lösung am besten mit einer Pipette vorsichtig über 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Färbt sich die Eisessiglösung innerhalb 5 Minuten dunkelviolett, so ist die Anwesenheit von Gurjunbalsamöl anzunehmen.

Der exakte Nachweis dieses Verfälschungsmittels wird aber erst durch die Darstellung des Gurjunenketonsemicarbazons geliefert. Zu diesem Zweck werden nach E. Deußen und H. Philipp[3]) 170 g Öl bei 10 bis 12 mm Druck bis zu einer Temperatur von etwa 145° in drei Fraktionen zu je 50 g zerlegt, während der über 145° siedende Anteil unberücksichtigt bleibt. Jede der drei Fraktionen wird mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung oxydiert und diejenigen, die die Turnersche Reaktion geben, mit Semicarbazidlösung versetzt. Charakteristisch für das Semicarbazon ist, abgesehen von seinem Schmelzpunkt (234° aus siedendem Alkohol), das hohe spezifische Drehungsvermögen, das in konzentrierter, wäßriger Chloralhydratlösung + 317° beträgt.

Da Gurjunbalsamöl stark links dreht, so wird die Drehung des damit verfälschten Copaivabalsamöls erhöht. Um diese Wirkung aufzuheben, hat man das Öl des rechtsdrehenden afrikanischen Copaivabalsams zugesetzt. Gurjunbalsamöl hat übrigens auch eine höhere Dichte als Copaivabalsamöl, was unter Umständen zur Erkennung beitragen kann.

T. T. Cocking[4]) hat angegeben, daß das aus unverfälschtem Balsam gewonnene Öl regelmäßig etwas höher dreht als die davon im Vakuum abdestillierten ersten 10 %, weshalb dies Verfahren dazu dienen kann, Zusätze

---

[1]) Vgl. Utz, Chem. Zentralbl. **1908**, II. 1912; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 34. — Die Farbreaktionen der Copaivabalsame werden ausführlich besprochen von A. Eibner in einer Abhandlung: „Über Copaivabalsame und Copaivaöle". Technische Mitteil. f. Malerei **24** (1908), No. 22 u. ff., ferner in der in Anm. 4 auf S. 863 erwähnten Schrift von E. Deußen, Copaivabalsame und ihre Verfälschung.

[2]) Chem.-Ztg. **36** (1912), 561.

[3]) Liebigs Annalen **369** (1909), 57.

[4]) Chemist and Druggist **77** (1910), 119.

sowohl von Gurjunbalsam wie von afrikanischem Balsam zu entdecken. Parry[1]) fand diese Angaben indes nicht zutreffend, während in einer Entgegnung Cocking[2]) auf seinem Standpunkt beharrt. Jedenfalls bedarf dies Untersuchungsverfahren noch der Nachprüfung an einwandfreien Balsamen.

489. Afrikanisches Copaivabalsamöl.

Der als „Illurinbalsam" oder Afrikanischer Copaivabalsam zuerst in London auf dem Markt erschienene Balsam stammt aus Westafrika, wie es heißt aus den Nigerländern. Seine botanische Abstammung steht nicht fest, doch wird als Stammpflanze *Oxystigma Mannii* Harms (*Hardwickia? Mannii* Oliv.) vermutet[3]).

Eigenschaften. Der Balsam gibt bei der Destillation 37 bis 57 % Öl[4]). d_{15° 0,917 bis 0,930; $\alpha_D + 5°45'$ bis $+39°$; $n_{D20°}$ 1,50574 bis 1,50811; S. Z. 0,5 bis 9,3; E. Z. 0 bis 5,6; E. Z. nach Actlg. 10 (1 Bestimmung); löslich in 98 %igem Alkohol, bei Zusatz von mehr als 2 Vol. Lösungsmittel ganz schwache Opalescenz; löslich in 95 %igem Alkohol im Verhältnis 1 : 10 mit Opalescenz.

Zusammensetzung. Umney[5]) hatte von dem Öl kein festes Chlorhydrat erhalten können. Als H. von Soden[6]) in die ätherische Lösung des rechtsdrehenden Öls Salzsäure einleitete, entstand ein Dichlorhydrat vom Smp. 116 bis 119° ($\alpha_D -3°$ in 10 %iger Benzollösung). Der daraus regenerierte Kohlenwasserstoff hatte folgende Konstanten: Sdp. 274,5 bis 276° (743 mm), d 0,928, $\alpha_D -94°$, die mit denjenigen des l-Cadinens gut übereinstimmen.

Ähnliche Resultate erhielten Schimmel & Co.[7]). 90 % des von ihnen dargestellten Öls hatte den Sdp. 267 bis 276°; im Vakuum destillierte es bei 5,5 bis 6 mm zwischen 118 und 125°. Durch Behandlung der ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoffgas erhielten sie in einer Ausbeute von 37,5 % ein in langen

[1]) Chemist and Druggist **80** (1912), 19.

[2]) Ebenda **80** (1912), 128, 204.

[3]) Umney, Pharmaceutical Journ. III. **22** (1891), 449 u. **24** (1893), 215. — H. Solereder, Arch. der Pharm. **246** (1908), 72. — Engler u. Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien, Nachtr. z. II. bis IV. Teil, 1897, S. 195.

[4]) Vgl. C. M. Kline, Americ. Journ. Pharm. **77** (1905), 185.

[5]) *Loc. cit.*

[6]) Chem.-Ztg. **33** (1909), 428.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 31.

Nadeln kristallisierendes Chlorhydrat vom Smp. 117 bis 118° ($[\alpha]_D$ — 37° 27′ in einer 5,022 %igen Chloroformlösung). Der mit Natriumäthylat regenerierte Kohlenwasserstoff hatte den Sdp. 271 bis 273° ($[\alpha]_D$ — 105° 30′). Mit Salzsäure entstand wieder das Chlorhydrat vom Smp. 117 bis 118° ($[\alpha]_D$ — 36° 48′ in einer 4,73 %igen Chloroformlösung).

Später[1]) wurde aus dem Öl ein Sesquiterpen von folgenden Konstanten isoliert: Sdp. 246 bis 251°, $d_{15°}$ 0,9077, $[\alpha]_D$ — 13° 21′, $n_{D20°}$ 1,48943. Obwohl es sich durch seine Eigenschaften scharf von denen des Cadinens (s. B. I, S. 376) unterschied, gab es doch dasselbe Chlorhydrat vom Smp. 117,5 bis 118°.

Die Aufklärung dieses Verhaltens erfolgte durch F. W. Semmler und H. Stenzel[2]), die feststellten, daß hier ein neues tricyclisches Sesquiterpen „Copaen" vorlag, das bei der Behandlung mit Salzsäure in das Chlorhydrat des bicyclichen Cadinens übergeht. Eigenschaften, Verbindungen und Verhalten des Copaens sind im I. Band, S. 397 beschrieben.

In der niedrigstsiedenden Fraktion (Sdp. 128 bis 129,5° bei 15 mm) des afrikanischen Copaivabalsamöls wies E. Deußen[3]) durch Einleiten von Salpetrigsäure-Gas 13 % β-Caryophyllen nach. Das nicht in Fraktionen zerlegte Öl gab 1,65 % des sogenannten Nitro-β-Caryophyllens, was einem Gehalt von 0,87 % β-Caryophyllen entspricht. Diesen Befund konnten auch Schimmel & Co.[1]) bestätigen, nur war die Menge des in ihrem Öl enthaltenen Caryophyllens geringer.

Aus den höher siedenden Anteilen gewannen Schimmel & Co. eine um 270° siedende „Cadinenfraktion" von den Eigenschaften $d_{15°}$ 0,9261, $[\alpha]_D$ + 60° 40′. $n_{D20°}$ 1,51112. Hiernach ist wohl auch d-Cadinen als ein Bestandteil des afrikanischen Copaivabalsamöls anzusehen.

490. Bubimbirindenöl.

Die aus Kamerun stammende Rinde von *Scorodophloeus Zenkeri* Harms, dem Knoblauchrindenbaum, die dort von den Eingeborenen zum Würzen der Speisen benutzt wird, hat einen

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1914, 44.
[2]) Berl. Berichte 47 (1914), 2555.
[3]) Liebigs Annalen 388 (1912), 142. — Vgl. auch Copaivabalsamöl, S. 867.

außerordentlich starken, anhaftenden, auf die Dauer unerträglichen Geruch, der an den des Knoblauchpilzes (*Marasmius alliatus* [Schäff.] Schröt.) erinnert.

C. Hartwich[1]) gewann aus einem kleinen Muster der Rinde durch Wasserdestillation und Ausäthern des mit Kochsalz versetzten Destillationswassers 0,0107 % ätherisches Öl von bräunlicher Farbe und höchst unangenehmem Geruch, das nach kurzer Zeit zu kleinen kristallinischen Nadeln erstarrte. In ihnen konnte Schwefel nachgewiesen werden, Stickstoff dagegen nicht.

491. Hardwickiabalsamöl.

Der zur Familie der *Leguminosae* gehörige *Kingiodendron pinnatum* (Roxb.) Harms (*Hardwickia pinnata* Roxb.)[2]) ist ein stattlicher, den *Copaifera*-Arten sehr nahestehender, in Vorderindien vorkommender Baum. Der von ihm gewonnene Balsam (Oil of Ennaikulavo) findet sowohl medizinische wie technische Verwendung (zum Anstrich des Holzwerkes von Häusern) und wird nach D. Hooper[3]) in Süd-Kanara folgendermaßen erhalten: Man macht etwa 3 Fuß oberhalb des Bodens ein tiefe Höhlung bis in das Kernholz des Stammes, worauf der Balsam alsbald auszufließen beginnt. Nur stärkere Bäume von mindestens 5 bis 6 Fuß Umfang werden angezapft. Man erschöpft die Bäume vollständig, was nach etwa 4 Tagen geschehen ist; ein gesunder, kräftiger Baum von 8 Fuß Umfang vermag etwa 12 Gallonen (= 53 l) Balsam zu liefern.

Ein von Schimmel & Co.[4]) zur Öldestillation verwendeter Balsam[5]) war dickflüssig, in dünner Schicht grünlich, sonst von rotbrauner Farbe. Der Geruch war schwach und nicht sehr angenehm. Es zeigte folgende Werte: $d_{15°}$ 1,0222, S. Z. 104,0, E. Z. 32,6.

[1]) Apotheker-Ztg. 17 (1902), 339.

[2]) *Hardwickia binata* Roxb., die irrtümlicherweise als Stammpflanze für den Balsam angegeben war (Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 86), liefert kein ätherisches Öl. Vgl. auch H. Solereder, Arch. der Pharm. 246 (1908), 71 und Ed. Schaer, Handelsbericht von Gehe & Co. 1913, 182.

[3]) Pharmaceutical Journ. 78 (1907), 4.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1915, 59.

[5]) Über die Eigenschaften des Hardwickiabalsams siehe auch G. Weigel (Pharm. Zentralh. 47 [1906], 773), D. Hooper *(loc. cit.)* und Schimmel & Co. (Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 116).

E. Schaer[1]) beschreibt einige Farbreaktionen des Hardwickiabalsams, von denen die Färbung und Fluorescenz in konzentrierter Essigsäure zum Nachweis einer Substitution oder einer Verfälschung des Copaivabalsams in Frage kommen können. Die Lösung des Hardwickiabalsams in Eisessig zeigt nämlich im durchfallenden Licht grünliche, im auffallenden Licht (über dunkler Unterlage) purpurrote Färbung, bzw. Fluorescenz der Flüssigkeit. Es würden hiermit wohl nur prozentisch hohe Beimengungen zu Copaivabalsam nachweisbar sein.

Der Balsam gibt bei der Destillation mit Wasserdampf 25 bis 50 % farbloses ätherisches Öl von den Eigenschaften: d_{15° 0,904 bis 0,908, $\alpha_D - 6^\circ 7'$ bis $- 8^\circ 24'$, n_D 1,50026, S. Z. 0,3 bis 0,85, E. Z. 2,88 bis 3,9; löslich in etwa 5 Vol. u. m. 95 %igen Alkohols.

Das bei einer Destillation zurückgebliebene Harz war spröde und von der Farbe des Balsams; die S. Z. betrug 160,6.

492. Cativobalsamöl.

G. Weigel[2]) erhielt aus dem Cativobalsam von *Prioria copaifera* Grisebach bei der Destillation mit Wasserdampf 2 % ätherisches Öl, das nur schwer überging und wahrscheinlich aus höher siedenden Terpenen (Sesquiterpenen?) bestand.

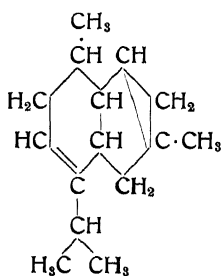
493. Supabalsamöl.

Die Stammpflanze des Supabalsamöls[3]), *Sindora Wallichii* Benth., ist über sämtliche Philippinen-Inseln verbreitet. Ein frisch angeschlagener Baum liefert etwa 10 l Balsam. Dieser bildet eine bewegliche, homogene, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit mit leichter Fluorescenz und schwachem, aber charakteristischem Geruch: $d_{30^\circ}^{30^\circ}$ 0,9202, $\alpha_{D30^\circ} - 31,3^\circ$; beim Abkühlen auf unter 20° scheiden sich weiße, flockige Kristalle ab, die aus einem Kohlenwasserstoff vom Smp. 63 bis 64° bestehen und etwa 5 % des Öls ausmachen. Der Supabalsam löst sich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Alkohol, absorbiert leicht Luftsauerstoff und wird schließlich fest. Bei der Dampfdestillitation geht ein farbloses Öl über, $\alpha_{D30^\circ} - 21^\circ$; die Hauptsiedetemperatur liegt zwischen 143 und 149° (40 mm). Das Destillat hat $d_{30^\circ}^{30^\circ}$ 0,9053

[1]) Siehe Anm. 5 auf S. 872.

[2]) Pharm. Zentralh. 44 (1903), 147.

[3]) A. M. Clover, Philippine Journ. of Sc. 1 (1906), 191. Clover bezeichnet den Balsam als „wood oil“, eine Benennung, die auch für Gurjunbalsam und andre von Dipterocarpen abstammende Balsame gebräuchlich ist.

und geht bei wiederholter Destillation unter 760 mm Druck fast ohne Rückstand zwischen 255 und 267° über. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die essigsaure Lösung erhielt Clover Cadinenhydrochlorid (Smp. 117 bis 118°), dessen Bildung aber wegen des viel zu niedrigen Siedepunkts des angewandten Destillats nicht auf ursprünglich vorhandenes Cadinen zurückzuführen ist, wie später G. G. Henderson, W. M'Nab und J. M. Robertson[1]) zeigten. Diese gewannen durch wiederholte fraktionierte Destillation des hellgelben, schwach aber charakteristisch riechenden Öls bei 10 mm Druck folgende Fraktionen: 115 bis 117° 50%, 120 bis 130° und 130 bis 140° in geringer Menge. Der erkaltete Rückstand bildete eine braune, halbfeste, aber nicht harzige Masse. Die erste Fraktion hatte die Konstanten: $d^{15-20°}_{4°}$ 0,9074, $[\alpha]^{18}_{5461}$ —15,98°, $n_{D15-20°}$ 1,4944, $[R_L]_D$ 65,4, die mit denen von Semmlers Copaen (aus afrikanischem Copaivabalsamöl)[2]) fast identisch waren. Bei der Behandlung der in Eisessig gelösten Fraktion mit Salzsäure wurde Cadinenhydrochlorid (Smp. 118°) erhalten. Die Dehydrierung der Fraktion mit Schwefel nach Ruzicka führte zu Cadalin (Pikrat, Smp. 114 bis 115°). Demnach ist Copaen als Hauptbestandteil des Supabalsamöls anzusehen.

CH_3 / CH CH / H_2C CH CH_2 / HC CH $C \cdot CH_3$ / C CH_2 / CH / H_3C CH_3

Copaen.

Auf Grund ihrer Versuchsergebnisse stellten die Verfasser für Copaen im Gegensatz zu der von Semmler vorgeschlagenen Formel die nebenstehend wiedergegebene Konstitutionsformel auf. Aus den höher siedenden Fraktionen gewann man Triakontan $C_{30}H_{62}$ (Smp. 63 bis 64°), eine noch nicht identifizierte, bei 172 bis 178° schmelzende Verbindung von hohem Molekulargewicht und eine kleine Menge einer zwischen 145 und 155° (10 mm) siedenden, einen Sesquiterpenalkohol enthaltenden Flüssigkeit.

Ein weiterer Bestandteil des Supaöls ist Caryophyllen, das D. T. Gibson[3]) durch Darstellung von Caryophyllenalkohol und mit Hilfe einer neuen Caryophyllenreaktion nachwies.

[1]) Journ. chem. Soc. **129** (1926), 3077.

[2]) Siehe Bd. I, S. 397.

[3]) Journ. chem. Soc. **1928**, 750.

Gibt man eine Lösung von Diazoessigsäure-äthylester in Caryophyllen bei 180 bis 200° in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer allmählich zu überschüssigem Caryophyllen, so entsteht Caryophyllen-cyclopropansäure-äthylester (Sdp. 130 bis 160° [2 mm]), der von dem überschüssigen Kohlenwasserstoff leicht getrennt werden kann. Der Ester wird mit 10 %iger alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol und nicht angegriffenes Öl mit Wasserdampf abdestilliert und das Kaliumsalz durch Säure zerlegt. Die so erhaltene Caryophyllen-cyclopropansäure $C_{16}H_{25} \cdot COOH$, die durch Brom nicht und durch kochende Kaliumpermanganatlösung nur sehr langsam angegriffen wird, hat nach dem Umkristallisieren aus Ligroin folgende Konstanten: Smp. 165°, $[\alpha]_{5461}$ — 40° in Alkohol (c = 1).

494. Kopalöle.

Bei Gelegenheit der Untersuchung von Kopalen, die von Leguminosen[1]) abstammen, sind auch ätherische Öle gewonnen worden, über die aber nur ganz dürftige Angaben existieren. Von der Zusammensetzung dieser Öle ist nur sehr wenig bekannt, meist sind noch nicht einmal die physikalischen Konstanten festgestellt worden.

Sansibar-Kopal von *Trachylobium verrucosum* (Gärtn.) Oliv. Das ätherische Öl[2]) siedet in der Hauptsache zwischen 200 und 215°, augenscheinlich unter Zersetzung.

Sierra Leone-Kopal[3]), wahrscheinlich von *Copaifera Guibourtiana* Benth. (*Guibourtia copallifera* Benn.). Das ätherische Öl[4]) geht größtenteils bei 147 bis 160° über.

Loango-Kopal. Das ätherische Öl[5]) geht unter vermindertem Druck (? mm) hauptsächlich bei 160° über.

Benin-Kopal gibt 2,7 % ätherisches Öl[6]) vom Sdp. 180 bis 256°.

Kamerun-Kopal von *Copaifera Demeusii* Harms[7]). Hellgelbes ätherisches Öl[8]); Sdp. 145 bis 155°; d 0,830.

---

[1]) Die Öle von Kopalen aus der Familie der *Pinaceae* sind auf S. 12 beschrieben.

[2]) Stephan, Arch. der Pharm. **234** (1896), 560.

[3]) Die westafrikanischen Kopale oder Copaibo-Kopale stammen nach Tschirch (Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig **1906**, II. Aufl. II. Bd., S. 755) von Caesalpinioideen, viele von *Copaifera*-Arten ab.

[4]) M. Willner, Arch. der Pharm. **248** (1910), 285.

[5]) Ebenda 273.

[6]) M. Kahan, ebenda 439.

[7]) H. Harms, Notizbl. bot. Gart. Berlin-Dahlem **5** (1910), 175; Apotheker-Ztg. **25** (1910), 1038.

[8]) H. Rackwitz, Arch. der Pharm. **245** (1907), 420, 424.

Angola-Kopal enthält 2% ätherisches Öl[1]; Sdp. 140 bis 160°; d 0,853.

Brasil-Kopal[2], hauptsächlich von *Hymenaea Courbaril* L. und anderen *H.*-Arten stammend. Ätherisches Öl 2,66%; Sdp. 245 bis 255°[3].

Columbia-Kopal. Abstammung wie die der vorigen Sorte. Ölausbeute 6,6%; Sdp. 210 bis 220° im Vakuum (? mm)[3].

Kongo-Kopal, von *Copaifera*- und *Guibourtia*-Arten. Ein beim Schmelzen dieses Kopals im großen aufgefangenes Kopalöl, das K. H. Bauer und K. Gonser[4] untersuchten, war gelbbraun und hatte folgende Eigenschaften: $d_{20°}$ 0,9920, $n_{D20°}$ 1,518, S. Z. 88,8, V. Z. 94,8, Jodzahl 85,1. Es ließ sich durch Behandlung mit Soda und Kaliumhydroxydlösung zu 41% in einen aus Säuren und zu 58% in einen aus Terpenkohlenwasserstoffen bestehenden Teil trennen. In dem sauren Anteil wurden Ameisensäure, Essigsäure, wahrscheinlich auch Buttersäure und höhere Fettsäuren, ferner nicht flüchtige Kopalsäuren festgestellt. Der nichtsaure Anteil enthielt verschiedene Terpenkohlenwasserstoffe, die aber nicht genauer definiert werden konnten.

495. Öl von Daniella thurifera.

Aus dem Harz von *Daniella thurifera* Benn., einer aus Togo stammenden Leguminose[5], hat W. Lenz[6] 23% ätherisches Öl gewonnen, das keine Phenole und nur Spuren aldehydischer Bestandteile enthielt. 52% des Öls siedeten von 120 bis 290°. Die Anteile vom Sdp. 259 bis 270° ($d_{20°}$ 0,9850; α_D 67,83° [+?]) lieferten beim Einleiten von Salzsäuregas Cadinenhydrochlorid (Smp. 119°; $[\alpha]_D$ — 39,82°), woraus der Autor auf die Anwesen-

[1] H. Rackwitz, Arch. der Pharm. 245 (1907), 420, 424.

[2] Tschirch, *loc. cit.* S. 770.

[3] St. Machenbaum, Arch. der Pharm. 250 (1912), 10, 17.

[4] Festschrift für A. Tschirch, Leipzig 1926, S. 1.

[5] S. G. Volkens, Die Nutzpflanzen Togos, Notizblatt des kgl. bot. Gartens und Museums zu Berlin-Dahlem. Appendix XXII. Nr. 3 vom 30. November 1910, S. 70ff.; Bericht von Schimmel & Co. April 1911, 146.

[6] Berl. Berichte 47 (1914), 1989.

heit von Cadinen im ursprünglichen Öl schließt. Das Öl enthielt auch noch einen blaugrünen, hochsiedenden Anteil von der Dichte 0,9845 (20°); α_D 5,98° (+?).

Auch Schimmel & Co.[1]) erhielten bei der Destillation des Balsams mit Wasserdampf 58 % eines farblosen Öls von folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9216, α_D — 5° 43′, $n_{D20°}$ 1,50670, S. Z. 0, E. Z. 1,9, trübe löslich in 10 Vol. 95 %igen Alkohols. Unter einem Druck von 3 bis 4 mm gingen 74 % des Öls zwischen 95 und 108° über, während es unter Atmosphärendruck bei 268° zu sieden begann, doch konnte im letzteren Fall die Destillation nicht durchgeführt werden, weil sehr bald infolge von Zersetzungsvorgängen Wasserabspaltung eintrat. Beim Einleiten von Salzsäuregas erhielten sie gleichfalls reichliche Mengen Cadinendichlorhydrat, Smp. 118°.

496. Sappanblätteröl.

Die Blätter von *Caesalpinia sappan* L., dem Baum, der das zum Färben benutzte Sappanholz liefert, enthalten nach P. van Romburgh[2]) 0,16 bis 0,2 % eines fast farblosen ätherischen Öls von pfefferartigem, an Phellandren erinnerndem Geruch, $d_{28°}$ 0,825; α_D + 37° 30′ bis + 50° 30′. Es siedet zum größten Teil bei 170° und enthält nach Mitteilungen desselben Autors[3]) einen Kohlenwasserstoff (Sdp. 65 bis 70° [20 mm]; $d_{17°}$ 0,818), dessen Nitrosit mit dem des d-α-Phellandrens aus Bitterfenchelöl keine Schmelzpunktserniedrigung gab (Smp. 112°). Demnach war entweder d-α-Phellandren oder ein olefinisches Terpen zugegen, das mit salpetriger Säure in Phellandrennitrit übergeführt wird. Die Dichte der untersuchten Kohlenwasserstofffraktion sprach auf alle Fälle für die Anwesenheit eines entweder zusammen mit Phellandren oder allein vorhandenen olefinischen Terpens.

Bei der Destillation der Blätter beobachtete van Romburgh das Auftreten von Methylalkohol.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1915**, 18.

[2]) Ebenda April **1898**, 57.

[3]) Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **23** (1925), 741; **30** (1927), 840.

497. Tolubalsamöl.

Oleum Balsami Tolutani. — Essence de Baume de Tolu. — Oil of Balsam Tolu.

Herkunft und Gewinnung. Der aus Einschnitten in das Holz des Tolubalsambaumes *Myroxylon (Toluifera) balsamum* var. *α genuinum* Baill. ausfließende, anfangs dickflüssige Balsam erhärtet mit der Zeit zu einer bei etwa 30° erweichenden und bei 60 bis 65° schmelzenden Masse. In diesem Zustande trifft man ihn meist im Handel an[1]). Bei der Destillation mit Wasserdampf erhält man aus dem festen Tolubalsam 1,5 bis 7 % Öl, und zwar ist bei schwachem Destillieren das gewonnene Öl leichter als Wasser, wird dagegen stark mit gespannten Dämpfen getrieben, so ist die Ausbeute größer und das Destillat schwerer.

Eigenschaften. Der höchst angenehme, aromatische Geruch des Öls erinnert an Hyazinthen. $d_{15°}$ 0,945 bis 1,09; α_D — 1° 20′ bis + 0° 54′; $n_{D20°}$ 1,537 bis 1,560; S. Z. 5 bis 34; E. Z. 153 bis 208; von 90 %igem Alkohol ist zur Lösung bis zu 1 Vol. erforderlich; die verdünnten Lösungen zeigen aber bisweilen Opalescenz oder auch Trübung, besonders im letzteren Falle scheiden sich dann nach einiger Zeit Flocken ab; in 80 %igem Alkohol meist nicht klar löslich.

Zusammensetzung. Die sich teilweise widersprechenden älteren Untersuchungen[2]) geben nur sehr unvollkommenen Aufschluß über die Zusammensetzung des Tolubalsamöls.

Der um 170° siedende, elemiartig riechende Kohlenwasserstoff ist nach Kopp ein Terpen (vielleicht Phellandren?). Da von E. Busse[3]) im Balsam Benzoesäure- und Zimtsäurebenzylester nachgewiesen worden sind, so sind diese wahrscheinlich auch im Öl enthalten. Tatsächlich gibt das Öl eine hohe Esterzahl, und aus der Verseifungslauge lassen sich kristallinische Säuren (vermutlich Zimt- und Benzoesäure) abscheiden.

Nach F. Elze[4]) enthält das Tolubalsamöl auch Farnesol.

---

[1]) Über die Untersuchung des Balsams s. L. van Itallie, Pharm. Weekblad **56** (1919), 1185; Chem. Zentralbl. **1919**, IV. 852. — L. van Itallie u. H. Harmsma, Pharm. Weekblad **62** (1925), 893; Chem. Zentralbl. **1926**, I. 167. — L. van Itallie u. W. J. van Eerde, Pharm. Weekblad **62** (1925), 510; Chem. Zentralbl. **1925**, II. 332.

[2]) Deville, Annal. de Chim. et Phys. III. **3** (1841), 151; Liebigs Annalen **44** (1842), 304. — Kopp, Journ. de Pharm. et Chim. III. **11** (1847), 425. — E. A. Scharling, Liebigs Annalen **97** (1856), 71.

[3]) Berl. Berichte **9** (1876), 830.

[4]) Chem.-Ztg. **34** (1910), 857.

498. Perubalsamöl.

Oleum Balsami Peruviani. — Essence de Baume du Pérou. — Oil of Balsam Peru.

Herkunft. Der in der Pharmazie und Parfümerie vielfach verwendete Perubalsam entfließt künstlichen Verwundungen eines in San Salvador einheimischen Baumes, der nach Untersuchungen von H. Harms[1]) als *Myroxylon balsamum* (L.) Harms var. *β Pereirae* (Royle) Baill. bezeichnet wird.

Gewonnen wird der Balsam auf folgende Weise[2]): Nachdem in der Nähe des Erdbodens die graue, mit Höckern besetzte Rindenschicht abgelöst ist, tritt nach einigen Tagen etwas Balsam aus, der durch einen aufgelegten Lappen aufgesaugt wird. Die Wundstelle wird nun durch ein Fackelfeuer geschwelt, was zur Folge hat, daß nach 8 Tagen reichlich Balsam ausfließt, der durch frische Lappen aufgefangen wird. Später wird die gebrannte Stelle durch Einschneiden und Abkratzen zu weiterer Absonderung angereizt, und wenn diese nachgelassen hat, von neuem mit Fackeln erhitzt. Hat der Erguß des Balsams ganz aufgehört, so wird die Rinde entfernt, zerkleinert und, ebenso wie die Lappen, durch Kochen mit Wasser vom Balsam[3]) befreit.

Das Hauptproduktionsgebiet liegt in der Nähe des Ortes San Julian in San Salvador; der Verschiffungshafen ist Acajutla. Über einen Balsam aus in Surinam angepflanzten Bäumen berichten E. Hollmann und P. van der Wielen[4]).

---

[1]) Notizbl. bot. Gart. Berlin-Dahlem **5** (1908), 95.

[2]) P. Preuß, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **10** (1900), 306.

[3]) Über die Erkennung der recht häufigen Verfälschung des Perubalsams sind zahlreiche Arbeiten erschienen. H. Thoms, Arch. der Pharm. **237** (1899), 280. — Stöcker, Apotheker-Ztg. **26** (1911), 283. — G. Fromme, Jahresbericht von Caesar & Loretz **1911**, 14; **1913**, 115. — F. Lehmann u. A. Müller, Arch. der Pharm. **250** (1912), 1. — H. R. Jensen, Pharmaceutical Journ. **90** (1913), 210, 276. — K. Dieterich, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **23** (1913), 622; **24** (1914), 225. — Enz, Apotheker-Ztg. **29** (1914), 168. — L. Rosenthaler, Schweiz. Apotheker-Ztg. **52** (1914), 273. — Bericht von Schimmel & Co. **1916**, 77 (Verfälschung mit Benzylbenzoat). — Ebenda **1926**, 158 (Chloralhydratprobe, Mischbarkeit mit Vaseline). — K. Ebert, Pharm. Ztg. **63** (1918), 153. — L. van Itallie, Pharm. Weekblad **56** (1919), 1185; Chem. Zentralbl. **1919**, IV. 852. — L. van Itallie u. W. J. van Eerde, Pharm. Weekblad **62** (1925), 510; Chem. Zentralbl. **1925**, II. 332.

[4]) Pharm. Weekblad **62** (1925), 587; Chem. Zentralbl. **1925**, II. 1194.

Gewinnung und Eigenschaften. Da das Perubalsamöl, auch Cinnameïn genannt, mit Wasserdampf nur außerordentlich schwer flüchtig ist[1]), gewinnt man es aus dem Balsam durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff, Äther, Petroläther oder dergleichen Lösungsmitteln. Es bildet eine rötlichbraune, etwas dickliche Flüssigkeit. $d_{15°}$ 1,102 bis 1,122; α_D schwach rechts, bis $+2°30'$; $n_{D20°}$ 1,570 bis 1,580; S. Z. 24 bis 52; E. Z. 200 bis 250; mit 90%igem Alkohol mischt sich Perubalsamöl oft schon in jedem Verhältnis, manchmal ist aber auch bis zu 1 Vol. zur Lösung erforderlich; die verdünnte Lösung zeigt bisweilen sofort oder nach einiger Zeit schwache Opalescenz.

Zusammensetzung. Perubalsamöl besteht in der Hauptsache aus einem Gemenge von Zimtsäure- und Benzoesäureestern des Benzylalkohols. Ein von Tschirch und Trog[2]) untersuchtes Öl bestand vorwiegend aus Benzoesäurebenzylester, während bei mehreren Ölen, die H. Thoms[3]) in Händen hatte, Zimtsäureester überwogen. In einem Falle enthielt das beim Verseifen des Cinnameïns mit kalter alkoholischer Kalilauge gewonnene Säuregemisch Zimtsäure und Benzoesäure im Verhältnis von 40:60 und außerdem eine von 79 bis 80° schmelzende Säure, wahrscheinlich eine Dihydrobenzoesäure. Ebenfalls an diese Säuren gebunden ist ein von Thoms entdeckter, angenehm honigartig und narzissenähnlich duftender Alkohol $C_{13}H_{22}O$, den er Peruviol nannte. Seine Eigenschaften waren folgende: Sdp. 139 bis 140° (7 mm), $d_{17,5°}$ 0,886, $\alpha_D + 13°$.

Eine eingehende Untersuchung dieses Alkohols durch Schimmel & Co.[4]) zeigte, daß das Peruviol, wenn auch nicht ganz, so doch großenteils aus Nerolidol, $C_{15}H_{26}O$ (s. Bd. I, S. 488), besteht.

Das untersuchte Perubalsamöl hatte folgende Kennzahlen: $d_{15°}$ 1,1200, $\alpha_D + 0°55'$, $n_{D20°}$ 1,57177, S. Z. 36,4, E. Z. 228,2, löslich in 0,5 u. m. Volumen 90%igen Alkohols.

Zur Isolierung des Alkohols wurde das Öl mit alkoholischem Kali verseift, und nach dem Abdestillieren des Spiritus wurden die

---

[1]) K. Dieterich *(loc. cit.)* erhielt bei der Wasserdampfdestillation von 6 kg Balsam 1000 l Flüssigkeit, aus der 300 g = 5% ätherisches Öl gewonnen wurden.

[2]) Arch. der Pharm. **232** (1894), 70.

[3]) Über Cinnameïn oder Perubalsamöl. Arch. der Pharm. **237** (1899), 271.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 75.

alkoholischen Bestandteile mit Wasserdampf übergetrieben. Anfangs ging in großer Menge der im Wasser untersinkende Benzylalkohol, gegen Ende ein leichtes Öl von charakteristischem, balsamischem Geruch über. Für das durch wiederholtes Fraktionieren gereinigte Produkt wurden folgende Konstanten festgestellt: Sdp. 125 bis 127° (4 mm), $d_{15°}$ 0,8987, $\alpha_D + 12°22'$, $n_{D20°}$ 1,48982.

Ganz ähnliche Eigenschaften besaßen einerseits das Thomssche Peruviol, andrerseits das von Hesse und Zeitschel zuerst dargestellte sowie ein von Schimmel & Co. zum Vergleich aus Neroliöl hergestelltes Nerolidol. Beide Präparate, nämlich das aus Perubalsam und das aus Neroliöl gewonnene, bildeten während eines 3- bis 4 wöchigen Stehens mit Phenylisocyanat ein Phenylurethan, das, aus Methylalkohol gereinigt, bei 37 bis 38° schmolz. Ein Gemisch der beiden Derivate zeigte keine Depression im Schmelzpunkt. Bei längerer Behandlung mit alkoholischem Kali bei Wasserbadtemperatur wurde daraus wieder der charakteristisch riechende Alkohol abgespalten. Die Elementaranalyse des Phenylisocyanats stimmte auf einen Sesquiterpenalkohol der Formel $C_{15}H_{26}O$. Hiernach dürfte die Identität beider Verbindungen erwiesen sein.

E. Schmidt[1]) wies im Perubalsamöl kleine Mengen Vanillin nach. Nach F. Elze[2]) ist in ihm auch Farnesol enthalten. Zimtalkohol, dessen Anwesenheit von M. Delafontaine[3]) behauptet worden war, scheint ebensowenig im Perubalsamöl vorhanden zu sein wie Stilben, das J. Kachler[4]) in ihm gefunden haben will[5]).

[1]) Tagebl. d. Naturforscher-Vers. Straßburg 1885, 377.

[2]) Chem.-Ztg. 34 (1910), 857.

[3]) Zeitschr. f. Chem. II. 5 (1869), 156; Chem. Zentralbl. 1869, 902.

[4]) Berl. Berichte 2 (1869), 512.

[5]) Die Entstehung des Perubalsams führt Kronstein (Deutsche med. Wochenschr. 36 (1910), 2339; Apotheker-Ztg. 25 (1910), 1023) auf die Polymerisation von zimtsaurem Allylester zurück. Er hat festgestellt, daß sich dieser Ester durch andauerndes Erwärmen zu einem Harz, das sowohl in chemischer, wie in physikalischer Hinsicht mit dem Perubalsam verwandt ist, polymerisiert. Es ist also möglich, daß vor der Bildung des Perubalsamharzes in den Sekretbehältern Zimtsäureallylester in monomolekularem Zustande vorhanden ist, aus dem sich durch Polymerisation Perubalsam bildet, während die nicht polymerisationsfähigen Bestandteile, wie freie Zimtsäure und Zimtsäurebenzylester, im ursprünglichen Zustande erhalten bleiben.

499. Öl von Myroxylon peruiferum.

Aus den Blättern des dem Perubalsambaum nahe verwandten *Myroxylum peruiferum* L. f. gewann Th. Peckolt[1]) eine geringe Menge Öl von schwachem, aber angenehmem, eigentümlichem Geruch und dem spez. Gewicht 0,874 bei 14°.

Aus der Rinde wurden zwei Öle vom spez. Gewicht 1,139 bei 15°, und 0,924 bei 17° erhalten.

Das Öl des Holzes roch schwach sassafrasähnlich und hatte das spez. Gewicht 0,852 bei 15°.

Der aus dem Baum gewonnene Balsam soll sich durch seine Löslichkeit in Ricinusöl vom Perubalsam unterscheiden und dadurch für Parfümeriezwecke wertvoll sein[2]).

500. Quino-Quinobalsamöl.

Ein dem Peru- und Tolubalsam ähnlicher Balsam ist der Quino-Quinobalsam. Er ist von C. Hartwich und A. Jama[3]) beschrieben worden. Das Harz, das von Dr. Herzog in Florida und Pampa grande (Bolivia) erworben wurde, stammte von *Myroxylon balsamum* var. γ *punctatum* (Klotzsch)[4]) Baill., einem in Peru, Südbrasilien und Ostbolivien wachsenden Baume, der *„Quina-Quina“* genannt wird. Der Balsam wird als Weihrauch sowie zum Anstrich benutzt. In seiner chemischen Zusammensetzung zeigt er große Ähnlichkeit mit dem Tolu- und Perubalsam. S. Z. 80,30; V. Z. 134,09; Vanillingehalt etwa 0,044 %. Er unterscheidet sich von diesen durch den geringeren Cinnameïngehalt, der 5,83 % beträgt (56 bis 64 % bei Perubalsam, 7,5 % bei Tolubalsam). Die Zusammensetzung des Cinnameïns ist dieselbe: es besteht aber fast ausschließlich aus Benzoesäurebenzylester und enthält nur Spuren Zimtsäurebenzylester.

Ein von J. D. Riedel[5]) untersuchter Balsam hatte etwas abweichende Eigenschaften. Er wird beschrieben als dickes, Fäden ziehendes, nach Cumarin riechendes Extrakt, das an der

[1]) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. **17** (1879), 49; Jahresber. f. Pharm. **1879**, 59.

[2]) Journ. Soc. chem. Ind. **36** (1917), 304.

[3]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **47** (1909), 625, 641.

[4]) Harms, Notizbl. bot. Gart. Berlin-Dahlem **5** (1908) 97.

[5]) Riedels Mentor **1912**, S. 33.

Luft zu einem weichen, zerreiblichen Harz eintrocknet. V. Z. 184,8. Der daraus in einer Menge von 10,1% abgeschiedene, dem Cinnameïn des Perubalsams entsprechende Bestandteil war von halbfester Konsistenz und hatte die V. Z. 99,9. Zimtsäure enthielt der Balsam nicht.

Die verschiedene Konsistenz der beiden Balsame halten Hartwich und Jama[1]) für eine zufällige Erscheinung, die sonstigen Unterschiede führen sie aber darauf zurück, daß der Riedelsche Balsam nicht, wie der ihrige, durch Einschneiden des Stammes gewonnen ist, sondern wahrscheinlich aus den Früchten stammt. Sie stützen sich bei ihrer Annahme u. a. darauf, daß die Verhältnisse bei Perubalsam ganz ähnlich liegen. Auch hier liefern die Früchte ein nach Cumarin riechendes, von Zimtsäure freies Produkt. Wie sie übrigens an einem von Riedel erhaltenen Muster des Balsams konstatierten, erinnert dessen Geruch weniger an Cumarin, als vielmehr an Piperonal, doch lassen sie es dahingestellt, ob diese Verbindung oder etwa Vanillin zugegen ist.

501. Öl von Myrospermum frutescens.

Die nach Cumarin riechenden Früchte von *Myrospermum frutescens* Jacq., einem von Zentralamerika bis Venezuela und Trinidad verbreiteten Baume, geben bei der Extraktion mit Äther 47% eines braunen, „Seraipobalsam" genannten Balsams, der schnell harzartig eintrocknet. Durch Kochen mit Wasser läßt sich daraus eine kristallinische Substanz vom Smp. 207 bis 208°, wahrscheinlich Cumarsäure isolieren. Der verseifte Balsam siedet von 220° an unter Zersetzung[2]).

502. Öl von Daviesia latifolia.

Die Blätter und Zweige der australischen Leguminose *Daviesia latifolia* R. Br. enthalten nach F. B. Power und A. H. Salway[3]) Spuren eines flüchtigen Öls, in dem Benzoesäure (Smp. 121°) vorkommt. Nach Entfernung der Benzoesäure siedete das Öl von 200 bis 220°.

[1]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **50** (1912), 312.

[2]) Seifenfabrikant **29** (1909), 61.

[3]) Journ. chem. Soc. **105** (1914), 767.

503. Öl von Cyclopia genistoides.

Durch Destillation der Blätter von *Cyclopia genistoides* R. Br. erhielt H. Haensel[1]) 0,101 % eines hellbraunen, intensiv riechenden Öls, das bei Zimmertemperatur mit Kristallen eines bei 53 bis 54° schmelzenden Paraffins (Heptacosan) durchsetzt war. $d_{15°}$ 0,8737; $\alpha_D + 0,36°$ in 10 %iger Benzollösung.

504. Ginsteröl.

Blühendes, trocknes Kraut von *Genista tinctoria* L. gibt bei der Destillation 0,0237 % eines bei gewöhnlicher Temperatur festen, bei 36° schmelzenden Öls. $d_{33°}$ 0,8980; es beginnt bei 80° zu sieden, bis 100° gehen 5 %, von 100 bis 200° 10 % und das übrige bis 280° über[2]).

Aus den Blüten (mit Kelchblättern, ohne Stiele) gewannen W. Treff, F. Ritter und H. Wittrisch[3]) durch Behandeln mit niedrig siedendem Petroläther 0,161 % „konkreten" Extrakt, 0,0855 % „Pur-Extrakt" und 0,00364 % ätherisches Öl. Letzteres war eine gelbliche, krautig und schwül riechende Flüssigkeit mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9335, $\alpha_D - 9° 10'$, S. Z. 18, E. Z. 35, Acetylzahl 156.

505. Carquejaöl.

Als mutmaßliche Stammpflanze dieses Öls wird *Genista tridentata,* eine in Brasilien wildwachsende, in der Volksmedizin mehrfach gebrauchte Pflanze, bezeichnet[4]).

Carquejaöl ist gelb und hat einen etwas narkotischen, campherartigen, nicht angenehmen Geruch. $d_{15°}$ 0,9962; $\alpha_D - 31° 15'$ bei 17°. V. Z. 190,5. Bei der Destillation des Öls gingen drei Viertel zwischen 200 und 300° unter Abspaltung von Essigsäure über. Im Destillationsvorlauf wurde eine kleine Menge Cineol nachgewiesen. Im Rückstand blieb eine zähe, dicke Masse.

506. Besenginsteröl.

Destilliert man das trockne, blühende Kraut des Besenginsters, *Spartium scoparium* L., so erhält man 0,031 % eines dunkel-

[1]) Chem. Zentralbl. **1906**, II. 1496.
[2]) H. Haensel, Pharm. Ztg. **47** (1902), 819.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. **113** (1926), 360.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1896**, 70.

braunen, stark riechenden, beim Abkühlen auf 0° teilweise erstarrenden Öls[1]). $d_{15°}$ 0,8673; S. Z. 58,6; E. Z. 29,4. Es enthält Furfurol, Palmitinsäure (Smp. 60 bis 61°) und ein Paraffin vom Smp. 48 bis 49°[2]).

507. Lupinenblütenöl.

Aus den Blüten der gelben Lupine, *Lupinus luteus* L. (mit Kelch und kurzen Stielchen, aber ohne Stengelteile), gewannen W. Treff, F. Ritter und H. Wittrisch[3]) mit Hilfe von niedrig siedendem Petroläther 0,205 % „konkreten" Extrakt, 0,124 % „Pur-Extrakt" und 0,00195 % ätherisches Öl. Letzteres war eine gelbe, durchdringlich süßlich und zugleich krautig riechende Flüssigkeit mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,900, $\alpha_D + 7°30'$, S. Z. 38, E. Z. 31, Acetylzahl 143.

508. Hauhechelwurzelöl.

Aus der lufttrocknen Wurzel von *Ononis spinosa* L. erhielt H. Haensel[4]) bei der Destillation 0,0066 % eines flüssigen, sauer reagierenden Öls; $d_{15°}$ 0,9917. Aus dem Wasser wurden noch 0,0132 % festes Öl gewonnen.

509. Foenum-graecum-Öl.

Die zerkleinerten Samen von *Trigonella foenum-graecum* L. enthalten nach H. Haensel[5]) 0,014 % eines braunen, intensiv riechenden Öls. $d_{13,2°}$ 0,870; α_D in 10 %iger alkoholischer Lösung $+ 0,8°$.

510. Melilotenöl.

Getrocknete Blüten von *Melilotus officinalis* Desr. geben bei der Destillation 0,0133 % ätherisches Öl, das Cumarin (Smp. 67°) enthält[6]).

[1]) H. Haensel, Apotheker-Ztg. **24** (1909), 283.

[2]) Die Blüten des ebenfalls zur Sippe der Genisteen gehörigen spanischen Ginsters, Genêt d'Espagne, *Spartium junceum* L., werden in Grasse zur Gewinnung ihres Riechstoffs mit flüchtigen Lösungsmitteln extrahiert.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. **113** (1926), 359.

[4]) Apotheker-Ztg. **25** (1910), 303.

[5]) Ebenda **18** (1903), 51.

[6]) H. Haensel, Apotheker-Ztg. **15** (1900), 516.

511. Kleeöle.

1. ÖL AUS DEN BLÜTEN VON TRIFOLIUM INCARNATUM.

H. Rogerson[1]) hat die Blüten des Inkarnatklees, *Trifolium incarnatum* L., destilliert und daraus in einer Ausbeute von 0,029 %, berechnet auf trocknes, oder 0,006 %, berechnet auf frisches Kraut, ein blaßgelbes Öl gewonnen. Das stark riechende Produkt sott zwischen 120 und 180° (15 mm) und zeigte: $d_{20°}^{20°}$ 0,9597 und $\alpha_D - 1° 48'$. Außer Furfurol wurden keine Bestandteile darin nachgewiesen.

2. ÖL AUS DEN BLÜTEN VON TRIFOLIUM PRATENSE.

Aus den Blüten des roten Klees, *Trifolium pratense* L., haben F. B. Power und A. H. Salway[2]) in einer Ausbeute von 0,028 %, berechnet auf getrocknetes, und 0,006 %, berechnet auf frisches Kraut, ein ziemlich unangenehm riechendes Öl destilliert, das folgende Konstanten zeigte: $d_{20°}^{20°}$ 0,9476, $\alpha_D + 4° 10'$. Von Bestandteilen wurde Furfurol gefunden.

512. Öl von Psoralea bituminosa.

Psoralea bituminosa L. hat, besonders wenn sie gerieben wird, einen starken, asphaltähnlichen Geruch. Die Blätter waren früher als *Herba trifolii bituminosi* offizinell und wurden als Heilmittel gegen allerhand Leiden gebraucht.

Schimmel & Co.[3]) erhielten bei der Destillation aus 20,5 kg trocknen Krautes 10 g = 0,048 % eines bei gewöhnlicher Temperatur halbfesten Öls, das aber den bituminösen Geruch des Ausgangsmaterials auch nicht im geringsten mehr besaß. Es ließen sich daraus Fettsäuren abscheiden, deren Schmelzpunkt zwischen 38 und 40° lag (Laurinsäure?). Das spezifische Gewicht des Öls betrug 0,8988 bei 25°; S. Z. 57,18; E. Z. 12,25.

513. Öl von Amorpha fruticosa.

Amorpha fruticosa L., die sich als Zierstrauch häufig in unsern Gärten findet, enthält nach Untersuchungen von Vittorio

---

[1]) Journ. chem. Soc. 97 (1910), 1004.

[2]) Ebenda 232.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 80.

Pavesi[1]) in ihren Blättern und Früchten zwei verschiedene ätherische Öle. Bei der Destillation mit Wasserdampf liefern die Früchte 0,15 bis 0,35 %, die Blätter 0,05 bis 0,08 % ätherisches Öl von heller Farbe und bitterem Geschmack mit folgenden Konstanten:

Frisches Öl aus Blättern . . $n_{D17,5°}$ 1,50083; $n_{D18,5°}$ 1,50928
Altes Öl aus Blättern . . . . $n_{D17,5°}$ 1,50036; $n_{D18,5°}$ 1,50892.

Öl aus unreifen Früchten . $d_{15°}$ 0,9019; $n_{D17,5°}$ 1,49951 } Optische Drehung schwach links
Öl aus reifen Früchten . . . $d_{15°}$ 0,9055; $n_{D17,5°}$ 1,50036 }

Die von 150 bis 220° (750 mm) bezw. 80 bis 120° (30 mm) siedenden Anteile des Blätteröls enthalten ein nicht näher charakterisiertes Terpen. In der höher siedenden Fraktion (Sdp. 250 bis 265°; $d_{15°}$ 0,91661; $n_{D15°}$ 1,50559) konnte Cadinen durch sein bei 117° schmelzendes Chlorhydrat nachgewiesen werden. Zum größten Teil besteht diese Fraktion aus einem Sesquiterpen, $d_{15°}$ 0,916, $n_{D15°}$ 1,50652, das in seinen Eigenschaften dem Cloven oder dem von Wallach aufgefundenen Begleiter des Cadinens nahekommt, vielleicht auch als neues Sesquiterpen anzusehen ist, für das Pavesi den Namen „Amorphen" vorschlägt.

Aus den Früchten destillierten Y. Shinosaki und K. Hoshino[2]) etwa 1,1 % ätherisches Öl, dessen Geruch an Pfefferöl erinnerte. $d_{15°}$ 0,9125; $\alpha_D \pm 0$; $n_{D20°}$ 1,5032; S. Z. 0; V. Z. nach Actlg. 40,51; löslich in 10 Vol. 90 %igen Alkohols. Bei der Fraktionierung siedeten 0,5 % von 95 bis 110°, 7,8 % von 110 bis 115°, 47,9 % von 115 bis 120°, 22,6 % von 120 bis 125° und 5,7 % von 125 bis 138°, alles bei 4 mm. Die dritte und vierte Fraktion bestanden hauptsächlich aus Cadinen und einem anderen Sesquiterpen, während die letzte Fraktion eine bedeutende Menge eines bei etwa 118° schmelzenden Sesquiterpenalkohols enthielt. Außerdem waren in dem Öl geringe Mengen eines Aldehyds oder Ketons enthalten, was die Autoren aus der Bildung einer kristallinischen Bisulfitverbindung schließen.

[1]) Annuario delle Soc. chimica di Milano **11** (1904), Heft 1 u. 2. — Rendiconti del R. Ist. Lomb. di sc. e lett. II. **37** (1904), 487; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 8.

[2]) J. Chem. Ind., Tokyo **21** (1918), 774; Journ. Soc. chem. Industry **38** (1919), A. 27.

514. Indigoferaöl.

Die Blätter von *Indigofera galegoides* DC. enthalten nach den Untersuchungen P. van Romburghs eine Substanz (vielleicht Amygdalin), die mit Emulsin Blausäure und Benzaldehyd liefert. Durch Destillation des frischen, in Wasser eingeweichten Krautes wurde 0,2 % Öl erhalten.

Das Indigoferaöl ist hellgelb und riecht nach Bittermandelöl, von dem es sich aber durch einen krautartigen Nebengeruch unterscheidet. Spez. Gewicht 1,046[1]).

Das Öl enthält neben Benzaldehyd und Blausäure Spuren von Äthylalkohol sowie geringe Mengen von Methylalkohol, dessen Anwesenheit durch die Überführung in Methyljodid und den bei 54° schmelzenden Oxalsäuremethylester bewiesen wurde.

Wurden die Blätter vor der Destillation 24 Stunden in Wasser von 50° digeriert, so enthielt der Vorlauf neben Methylalkohol auch größere Mengen von Äthylalkohol, der aber erst beim Einweichen der Blätter entsteht[2]).

515. Öl von Robinia pseudacacia.

Verschaffelt[3]) hatte auf den auf die Anwesenheit von Anthranilsäuremethylester hindeutenden Geruch der Blüten von *Robinia pseudacacia* L. hingewiesen. Daß die Blüten tatsächlich diesen Ester enthalten, hat F. Elze[4]) nachweisen können. Er extrahierte die Blüten mit einem leicht flüchtigen Lösungsmittel und bekam auf diese Weise ein eigentümlich basisch riechendes, stark dunkel gefärbtes Öl (über die Ausbeute ist nichts gesagt), das in Verdünnung den Blütenduft naturgetreu wiedergab. Es zeigte die folgenden Konstanten: Sdp. 60 bis 150° (5 mm), $d_{15°}$ 1,05 und enthielt 9 % Ester, berechnet auf Methylanthranilat. In alkoholischer Lösung fluorescierte es mit deutlich blauer Farbe.

In dem Öl wurden folgende Bestandteile aufgefunden: Anthranilsäuremethylester (Smp. 25°), Indol (Smp. 52°), Spuren pyridinartiger Basen, Heliotropin (Smp. 37°; Semicarbazon, Smp. 235°), Benzylalkohol ($d_{15°}$ 1,048), Linalool (Oxydation zu

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 74.

[2]) Verslag 's Lands Plantentuin te Buitenzorg 1894, 44; Bericht von Schimmel & Co. April 1896, 75.

[3]) Chem. Weekblad 1908, Nr. 25.

[4]) Chem.-Ztg. 34 (1910), 814.

Citral) und α-Terpineol (Phenylurethan, Smp. 111°). Außerdem sind noch Aldehyde oder Ketone vorhanden, die einen deutlichen Geruch nach Pfirsich besitzen, und wahrscheinlich auch Nerol.

516. Süßholzwurzelöl.

Bei der Destillation der Süßholzwurzel von *Glycyrrhiza glabra* L. erhielt H. Haensel[1]) geringe Mengen ätherischen Öls, und zwar aus spanischer Wurzel 0,03 und aus russischer 0,035 %. Das Öl aus spanischer Wurzel drehte das polarisierte Licht nach links, das aus der russischen aber nach rechts.

517. Öl von Dalbergia Cumingiana.

Das Holz von *Dalbergia Cumingiana* Benth. spielt unter dem Namen „*Kaju laka*" in Niederländisch-Indien eine wichtige Rolle[2]). Es ist zunächst farblos, wird aber bei alten Bäumen rot und schwerer. Der beim Brennen auftretende aromatische Geruch rührt her von einem anfangs fast farblosen ätherischen Öl von schwachem, etwas an Cineol erinnerndem Geruch. Das Öl ist in Buitenzorg[3]) dargestellt worden. Die Ausbeute betrug 0,5 %; $d_{26°}$ 0,891; $\alpha_{D26°}$ — 4° 31′; E. Z. 5; E. Z. nach Actlg. 116. Das Öl begann bei 260° zu sieden und war bis 310° nur zum Teil übergegangen, bei weiterem Erhitzen trat Zersetzung ein. Eine Prüfung auf Aldehyde fiel negativ aus.

518. Öl von Pterocarpus pallidus.

Schimmel & Co.[4]) haben aus einer aus Manila stammenden Holzprobe von *Pterocarpus pallidus* Blanco durch Destillation mit Wasserdampf 0,5 % einer festen, schwach aromatischen Masse erhalten, die bei 70° schmolz. S. Z. 0,9, E. Z. 20.

Von einer nahe verwandten Art rührt ein Teil der jetzt in Vergessenheit geratenen Droge *Lignum nephriticum* her, über dessen Abstammung sich die Fachleute nicht ganz einig sind.

H. S. Möller[5]) war seinerzeit zu der Überzeugung gekommen, daß das *Lignum nephriticum mexicanum* von der Leguminose *Pterocarpus amphy-*

---

[1]) Pharm. Zentralh. **40** (1899), 533.

[2]) W. G. Boorsma, Über Aloeholz und andre Riechhölzer. Bull. du Dép. de l'Agricult. aux Indes Néerl. **1907**, Nr. 7 (Pharmacologie III), S. 25; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 18.

[3]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1906**, 45; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 37.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1913**, 68.

[5]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **23** (1913), 88.

menium DC. und *Pt. orbiculatus* DC. herrührt, das *Lignum nephriticum philippinense* dagegen von andern *Pterocarpus*-Arten. Nach Small und Stapf[1]) trifft dies nicht zu, und die Leguminose *Eysenhardtia amorphoides* H. B. et K. soll die Stammpflanze der Droge sein. W. E. Stafford[2]) zufolge sind beide Ansichten richtig. Er führt den Beweis, daß es zwei Arten von *Lignum nephriticum* gibt; die eine, mexikanische, stammt tatsächlich von *Eysenhardtia amorphoides* H. B. et K. (= *E. polystacha* Sargent). Die andre, auf den Philippinen vorkommende, über Mexiko nach Europa gelangte, wird von *Pterocarpus indicus* Willd. geliefert. Beide Holzarten, vor allem das Kernholz, verleihen Wasser die Eigenschaft, blau zu fluorescieren, während es bei durchfallendem Licht gelb gefärbt erscheint.

519. Sojabohnenöl.

Nach H. Schmalfuß und A. Treu[3]) ist der dem rohen, fetten Sojaöl (von *Soja hispida* Moench = *Glycine soja* Sieb.) eigene, unangenehme Geruch, der an Ausscheidungen gewisser Blattwanzen erinnert, auf ein ätherisches Öl zurückzuführen. Es enthält große Mengen Methyl-n-nonylketon, das als Semicarbazon (Smp. 122°) isoliert wurde.

520. Cabriuvaholzöl.

Die Cabriuva, *Myrocarpus fastigiatus* Fr. All., ist ein in Brasilien einheimischer Baum von 8 und mehr m Höhe. Die gelblichweißen, doldentraubenförmigen Blüten sind sehr wohlriechend und ähneln im Geruch einem Gemisch von Vanille und Weihrauch oder Tolubalsam. Das Holz zählt zu den wertvollsten Hölzern Brasiliens.

Das Öl des Holzes ist von Schimmel & Co.[4]) untersucht worden. Es war von hellgelber Farbe und hatte einen ganz schwachen, nicht unangenehmen Geruch. $d_{15°}$ 0,9283; α_D −8° 29′.

Th. Peckolt[5]) erhielt aus 100 kg Sägespänen des Holzes 4,3 g Öl, das er als „*Oleo essencial de Cabureiba ou Oleo pardo*“ bezeichnet, und dessen spez. Gewicht 0,925 bei 13° betrug.

[1]) Pharmaceutical Journ. **92** (1914), 4; s. auch Stapf, Kew Bull. **1909**, 293.

[2]) Ann. Rep. of the Smithsonian Inst.; Pharm. Weekblad **54** (1917), 1187; Apotheker-Ztg. **32** (1917), 519.

[3]) Biochem. Zeitschr. **189** (1927), 49; Pharm. Ztg. **72** (1927), 1564. Chem. Zentralbl. **1927**, II. 2681.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1896**, 69.

[5]) Katalog der National-Ausstellung in Rio **1866**, 48.

521. Myrocarpus- oder Cabureibabalsamöl.

Zu den obsoleten Balsamen mittelalterlicher Pharmakopöen gehört auch der *Myrocarpus*-Balsam. E. Schaer[1]) vermutet, daß er mit dem von dem holländischen Arzt Willem Piso um die Mitte des 17. Jahrhunderts in seiner „Historia naturalis Brasiliae" IV. 5, 57 beschriebenen *Cabureiba*-Balsam identisch ist, ebenso wie mit dem von Guibourt in seiner „Histoire naturelle des drogues simples" als *„Baume du Pérou en coques"* bezeichneten Balsam.

Die beiden Arten der Gattung *Myrocarpus, M. fastigiatus* Allem. und *M. frondosus* Allem., in Zentralbrasilien heimisch, lassen entweder von selbst oder infolge Einschneidens einen Balsam ausfließen, der in wallnußgroßen, ausgehöhlten Früchten gewisser Palmen oder auch bestimmter Myrtaceen aufgefangen wird, die nach mehrtägigem Trocknen mit einem Pflanzenwachs verschlossen werden. Der Balsam selbst ist rotbraun und zeigt, abgesehen von seiner zähen Konsistenz, im Aussehen und Geruch wie auch in seinen sonstigen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit Peru- und Tolubalsam. Schaer fand als Bestandteile darin freie, sowie an aromatische Alkohole gebundene Benzoesäure, dagegen konnten Zimtsäure und Vanillin nicht exakt nachgewiesen werden.

A. Tschirch und J. O. Werdmüller[2]) stellten als Bestandteil des ätherischen Extrakts Benzoesäure (Smp. 121°) fest, Zimtsäure wurde nicht gefunden. In der Verseifungsflüssigkeit des Harzanteils wurde die Anwesenheit von Vanillin dargetan.

Das ätherische Öl, das sich ähnlich wie Perubalsamöl verhalten dürfte, ist noch nicht isoliert worden.

522. Sucupirakernöl.

Unter dem Namen Sucupirakerne hatten Schimmel & Co.[3]) aus Brasilien eine Probe von Früchten erhalten, die von Herrn Professor Gilg in Berlin als von einer *Pterodon*-Art *(P. pubescens?)* stammend festgestellt wurden. Sie lieferten bei der Destillation

[1]) Arch. der Pharm. 247 (1909), 176.
[2]) Ebenda 248 (1910), 431.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. 1926, 133.

mit Wasserdampf 1,2 % eines blaßgelben, fast farblosen Öls von schwach aromatischem Geruch. d_{15° 0,9064; α_D —77° 50′; n_{D20° 1,50634; S. Z. 0; E. Z. 11,2; E. Z. nach Actlg. 51,3. Zur Lösung waren 3 Volumen 95 %igen Alkohols erforderlich, von 90 %igem Alkohol genügten noch nicht 10 Volumen. Hiernach dürfte das Öl reich an Sesquiterpen sein.

Pterodon ist eine in Brasilien weit verbreitete Leguminose und führt dort auch den Namen „*Sebipira*".

Familie: GERANIACEAE.

523. Geranium- oder Pelargoniumöl.

Oleum Geranii. — Essence de Géranium Rose. — Oil of Rose Geranium.

Herkunft. Von den aus dem Kapland stammenden 600 Arten[1]) der Gattung *Pelargonium* sind viele durch einen meist angenehmen Geruch ausgezeichnet[2]). Durch Züchtung sind aber auch noch Bastarde und Varietäten in großer Anzahl entstanden, deren Unterscheidung oft Schwierigkeiten bereitet, so daß über die kultivierten Sorten vielfach Meinungsverschiedenheiten bestehen. Als ölliefernde Pflanzen werden für Frankreich genannt: Das Rosen-Geranium (Géranium rose) *Pelargonium roseum* Willd. non Ait. = *P. radula* (Cav.) L'Hérit., das Citronen-Geranium (Pelargonium citronné) *P. odoratissimum* (L.) Ait., *P. fragrans* Willd. (ein Bastard von *P. odoratissimum* und *P. exstipulatum* L'Hérit.) und andre. In Algier wird nach L. Ducellier[3]) ausschließlich *P. graveolens* Ait. (*P. terebinthaceum* Cav.) angebaut, eine Art, die auch auf Réunion kultiviert wird[4]).

Das ätherische Öl wird von den Drüsen der Pflanzen geliefert, die sich bei allen *Pelargonium*-Arten in den grünen Teilen, besonders auf der Oberfläche der Blätter befinden. Meist sind die Drüsen 1/15 bis 1/18 mm lang und können mit bloßem Auge gesehen werden. Sie bestehen aus ein bis drei kleinen zylindrischen Grundzellen und einer kugelförmigen Kopfzelle, in der

[1]) Das Pflanzenreich von A. Engler. IV, 129. *Geraniaceae* von R. Knuth, Leipzig 1912.

[2]) E. M. Holmes, Perfum. Record 4 (1913), 239, 372.

[3]) Le Géranium rosat, sa culture en Algérie, Alger 1913.

[4]) R. Knuth, Americ. Journ. Pharm. **93** (1921), 302.

sich meistens das Öl befindet. Das Öl ist wohl meist im freien Zustand, zum Teil aber auch, wie E. Bourquelot und M. Bridel[1]) nachgewiesen haben, als β-Geranylglucosid enthalten.

Die Behauptung Blandinis[2]), daß die Blüten eine große Menge eines sehr feinen ätherischen Öls liefern, stimmt nach Knuth nicht mit den beobachteten Tatsachen überein.

Über den Ölgehalt der Blüten macht aber neuerdings J. Prioris[3]) Angaben. Er erhielt aus Geraniumblüten, die von Geraniumkulturen (Géranium rosat) in Yercaud, Vorderindien, stammten, 0,29 % eines sehr frisch nach Rosen riechenden Öls.

Im allgemeinen werden aber nur die Blätter zur Ölgewinnung benutzt. Die Ernte findet kurz vor der Blüte statt, wenn die Blätter gelb zu werden beginnen, und wenn der anfangs citronenartige Geruch dem rosenähnlichen Platz macht. Das auf trocknem Boden gewachsene Kraut soll zwar weniger, dafür aber feineres Öl geben als das auf künstlich bewässertem gezogene.

Die Ölausbeuten werden in der Literatur sehr verschieden angegeben. Die Blätter geben in Frankreich 0,1[4]) bis 0,2 %[5]), auf Corsica 0,125 bis 0,166 %[6]); auf Réunion werden aus den Blättern 0,1 bis 0,14 %[7]) Öl erhalten. Die in Italien (Portici) ausgeführten Versuchsdestillationen haben angeblich wesentlich höhere Ausbeuten ergeben, und zwar aus Blättern 0,7 bis 0,8 und aus Blüten 1,5 bis 1,98 %[8]). In Sizilien wurden nur 0,07 %, in Kalabrien 0,04[9]) und 0,08 %[10]) und in Florida 0,051 bis 0,082 %[11]) Öl gewonnen.

[1]) Compt. rend. **157** (1913), 72.

[2]) Bull. de l'Office du Gouvern. de l'Algérie **12** (1906), 277; Bericht von Schimmel & Co. April **1907**, 45. — Die Veröffentlichung Blandinis, der seine Anbauversuche an der Landwirtschaftlichen Schule in Portici gemacht hat, war dem Verfasser nur durch das vorstehende Referat zugänglich. Da die in ihm enthaltenen Angaben, besonders in bezug auf den Ölgehalt der Blätter und Blüten ziemlich stark von den andern abweichen, so hatte sich die Firma Schimmel & Co. mit der Bitte um Auskunft an das erwähnte Institut gewandt, hat aber auf ihre zweimalige Anfrage keine Antwort erhalten.

[3]) Parfum. moderne **20** (1927), 125.

[4]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1901**, 17.

[5]) E. Charabot u. G. Laloue, Compt. rend. **136** (1903), 1467.

[6]) R. Gattefossé, Parfum. moderne **3** (1910), 73.

[7]) de Cordemoy, Rev. cultures coloniales **14** (1904), 170.

[8]) Blandini, *loc. cit.*

[9]) Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **7** (1925), 29.

[10]) Ebenda **6** (1924), 86.

[11]) Americ. Perfumer **18** (1923), 339.

In Frankreich wird der Anbau von Geranium (*P. odoratissimum)* in der Umgebung von Grasse betrieben, und zwar hauptsächlich in der Ebene von Laval und in der Nähe der beiden Städtchen Pegomas und Mandelieu[1]). Während in wärmeren Gegenden, wie Algerien, die Pflanze mehrjährig ist, sodaß eine Anpflanzung 6 bis 8 Jahre aushält und jährlich drei Schnitte zuläßt, muß das Geranium in Südfrankreich alle Jahre neu gepflanzt werden, weil es im Winter erfriert. Auch ist jährlich nur eine Ernte möglich. Sie findet zwischen dem 20. August und Ende September statt; man vermehrt durch Ableger, die man in Mistbeeten überwintert und im März oder April in das freie Land pflanzt[2]).

Die Darstellung des algerischen Geraniumöls, das im Handel auch afrikanisches genannt wird, findet meistens in den Distrikten statt, die unmittelbar an das Stadtgebiet von Algier grenzen. Boufarik in der Mitidjaebene, etwa 35 km von dieser Stadt entfernt, ist der Hauptmarkt. Die bedeutendste Fabrik soll sich in einem alten Trappistenkloster befinden.

Die Geraniumpflanzen (*Pelargonium graveolens* Ait.) werden durch Stecklinge vermehrt, die Pflanzungen brauchen aber nicht jedes Jahr erneuert zu werden, wie dies in Südfrankreich der Fall ist, denn das Klima ist in Algerien etwas wärmer, so daß die Kulturen im Winter nicht erfrieren. In Mitidja sollen sie bisweilen über 12 Jahre alt werden. Es wird im Jahr dreimal geerntet, und zwar erfolgt der erste Schnitt im zeitigen Frühjahr, der zweite im Juni und der dritte, der übrigens nicht immer stattfindet, im Oktober und November. Den Ertrag eines Hektars schätzt man auf 20 bis 30 kg Öl[3]).

Auf Réunion wird nach Ducellier *Pelargonium graveolens* Ait. und nicht, wie J. de Cordemoy[4]) angibt, *P. capitatum* Ait. kultiviert. Der Anbau geschieht dort in Höhen von 400 bis 1200 m; in den höher liegenden Regionen ist die Winterkälte zu stark, so daß die Pflanzen durch Frost zugrunde gerichtet werden. Am geeignetsten zur Geranium-Kultur ist humusreicher

---

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1901**, 17; Oktober **1907**, 36.

[2]) Jeancard u. Satie, Bull. Soc. chim. III. **31** (1904), 43.

[3]) Ducellier, *loc. cit.* — A. Rolet, Parfum. moderne **13** (1920), 60. — F. Falck, Revue des Marques de la Parfumerie et de la Savonnerie, Februar 1925.

[4]) Rev. cultures coloniales **14** (1904), 170.

Boden, wie er sich im Neubruchland findet. Zur Gewinnung des Öls verwenden die Destillateure einfach konstruierte Blasen, von denen im Jahr 1903 in der ganzen Kolonie etwa 250 im Betriebe waren. Etwa 700 bis 1000 kg Blätter liefern 1 kg Öl. Die ausdestillierten Blätter werden als Dünger verwendet.

Die Geraniumkultur wurde auf Corsica nach einem Bericht aus dem Jahre 1910 von R. Gattefossé[1]) sehr vernachlässigt. *Pelargonium odoratissimum*, das in Nord-Corsica wächst, könnte mit Erfolg auch an andern gleich günstig gelegenen Orten angepflanzt werden. Im Mai, August und Oktober ist die arbeitsame ländliche Bevölkerung einiger Gemeinden der Halbinsel des Kap Corso mit der Ernte und Destillation der wohlriechenden Pflanzen beschäftigt. Diese Kultur wurde dort vor 60 bis 70 Jahren aus der Provence eingeführt und fand schnell Verbreitung in den Gemeinden Erbalunga, Sisco und Brando. Sie ist etwas kostspielig, da zwei sorgfältige Bodenbearbeitungen im März und Juli notwendig sind und die zweckmäßige Bewässerung viel Mühe erfordert. Die Vermehrung geschieht im März durch Stecklinge. Zur Ernte schneidet man die Pflanzen etwa 5 cm über dem Boden ab. Vom ersten Schnitt geben 800 kg grüner Pflanzen 1 kg Öl; der zweite Schnitt ist der bessere, von diesem geben bereits 600 kg 1 kg Öl; der letzte Schnitt gibt nur wenig Kraut und Öl. Hinsichtlich der Qualität ist das Öl mit dem spanischen und dem aus der Gegend von Grasse vergleichbar.

Das Klima, die Lage und der Boden sollen den Pflanzen eine besondere Kraft geben, da Stecklinge von der Halbinsel des Kap Corso in anderen Produktionszentren sehr gern angepflanzt werden; im Jahre 1909 wurden mehr als 350000 Stück Stecklinge zu Fr. 15.— pro tausend Stück verkauft.

Gegenwärtig scheint das corsicanische Öl auf dem Weltmarkt keine Rolle zu spielen.

Spanien produziert in Valencia, Granada und Andalusien schätzungsweise 600 bis 1000 kg Öl jährlich. Die Gesamternte betrug beispielsweise 1925 800 kg[2]). Bei günstiger Witterung sind dort 2 bis 3 Schnitte möglich.

---

[1]) Parfum. moderne **3** (1910), 73.

[2]) Unión de Destiladores de Esencias de España in Malaga; Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 179.

Man hat in den verschiedensten Weltteilen begonnen, eine Industrie zur Gewinnung von Geraniumöl ins Leben zu rufen, was aber bei der herrschenden Überproduktion im allgemeinen wenig Aussichten hat. Gut geeignet für den Anbau scheinen indes die Verhältnisse in Tripolis[1]) zu liegen, da dort die Durchschnittstemperatur einige Grade höher als die Algeriens ist. Die Pflanze (*Pelargonium roseum* Willd.) gedeiht hier besser und ist bis zum achten Jahre ertragsfähig, während in Algerien eine Anpflanzung in der Regel nicht länger als fünf Jahre aushält.

Für den Anbau eignen sich im allgemeinen die Oasen und die Küstenstriche von Tripolis, ganz besonders aber angeschwemmter Boden, der reich an Siliciumverbindungen und an organischer Substanz ist.

Die Vermehrung erfolgt durch Setzlinge, die am besten im Januar gepflanzt werden. Auf den Hektar kommen 20000 Pflanzen. Geerntet wird von Mai bis Oktober. Im ersten Jahre schneidet man nur zweimal, und zwar im August und im Oktober, in den folgenden Jahren jedoch hat man drei Ernten: im Mai, im Juni bis Juli und im Oktober bis November.

Das Öl gewinnt man durch Destillation der Blätter und Blüten über freiem Feuer in denselben kleinen Destillierapparaten, in denen man Orangenblüten, Rosen usw. destilliert. In der Regel faßt die Blase 280 bis 290 Liter. In einigen Fällen hat man 2 Apparate zu einer Batterie mit gemeinsamer Heizung und Kühlung zusammengeschlossen. Da auch das bei der Destillation erhaltene Geraniumwasser bei den Bewohnern Libyens vielfach Verwendung findet, wird es gesammelt, nochmals mit Dampf destilliert und wie das Öl in undurchsichtigen Gefäßen kühl aufbewahrt.

Insgesamt sind in Tripolis 18 ha mit Geraniumkulturen bedeckt, aus denen man 20 bis 25 kg Öl und 30000 l Wasser jährlich erhält. Diese Produkte werden auf den Märkten von Derna und Bengasi verkauft.

Über bereits bestehende größere Kulturen wird aus Rußland[2]) berichtet, wo gegenwärtig die bebaute Fläche auf 100 Desjatinen (110 ha) und die voraussichtliche Ölmenge auf 3000 bis 4000 kg geschätzt wird.

---

[1]) C. Felicioni, Riv. ital. delle ess. e dei prof. 4 (1922), IX.

[2]) Rutowski, Masloboino-Schirowoje Delo 1927, Nr. 2 bis 4; Bericht der Schimmel & Co. A.-G. 1928, 131.

Die in Florida seit 1914 vom Bureau of Plant Industry U. S. Dept. Agricult. in Orlando, Orange County in Florida, mit mehreren Varietäten von *Pelargonium odoratissimum* angestellten Kulturversuche versprechen wegen der zu geringen Ölausbeute (0,051 bis 0,082 %) wenig Erfolg. Bessere Ergebnisse sollen aber in Kalifornien erzielt worden sein[1]).

In kleinerem Maßstabe bestehen außerdem Kulturen oder Versuchsanlagen in großer Anzahl, z. B. in Sizilien[2]), Kalabrien[2]), Tunis[3]), Ägypten[2]), Marokko[4]), Madagaskar[2])[4]), Ostafrika[2]), Südafrika[2]), Indien[2]), Java[5]) und Japan[2]).

Eigenschaften. Geraniumöl ist eine farblose, grünliche oder bräunliche Flüssigkeit von angenehmem, rosenähnlichem Geruch. d_{15° 0,89 bis 0,907; α_D —6 bis —16°. Mit Ausnahme des spanischen Öls sind sämtliche Sorten in der Regel in 2 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols klar löslich; bei Mehrzusatz des Lösungsmittels tritt aber gewöhnlich Abscheidung von Paraffinflittern ein. Die S. Z., die nach Jeancard und Satie[6]) beim Aufbewahren in halbgefüllten Flaschen zunimmt, schwankt zwischen 1,5 und 12, die E. Z. zwischen 34 und 99 und der Gehalt des hieraus als Geranyltiglinat berechneten Esters beträgt 14,3 bis 41,7 %.

Die einzelnen Ölsorten weichen von einander in Geruch und Eigenschaften mehr oder weniger ab, was zum Teil seine Erklärung in der verschiedenen botanischen Herkunft des Destillationsmaterials findet.

1. Réunion-Geraniumöl. d_{15° 0,888 bis 0,896; α_D —7°40′ bis —13°50′; n_{D20° 1,461 bis 1,468; S. Z. 1,5 bis 12; E. Z. 50 bis 78 = 21 bis 33 % Geranyltiglinat[7]); E. Z. nach Actlg. 206 bis 233 = 67 bis 77,6 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$.

2. Afrikanisches Geraniumöl. d_{15° 0,892 bis 0,904; α_D —6° 30′ bis —12°; n_{D20° 1,464 bis 1,472; S. Z. 1,5 bis 9,5;

---

1) G. A. Russel, Journ. Americ. pharm. Assoc. **10** (1921), 19 und Americ. Perfumer **18** (1923), 339.

2) Siehe unter Eigenschaften.

3) Parfum. moderne **14** (1921), 12.

4) Bericht der Schimmel & Co. A.-G. **1928**, 48, 49.

5) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1911**, 47.

6) Bull. Soc. chim. III. **23** (1900), 37.

7) Zur Berechnung des Gehalts an Geranyltiglinat dient die Tabelle in Bd. I, S. 821.

E. Z. 31 bis 70 = 13 bis 29,5 % Tiglinat; E. Z. nach Actlg. 203 bis 234 = 66 bis 78 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$.

3. Französisches Geraniumöl. $d_{15°}$ 0,896 bis 0,905; α_D —7° 30′ bis —10° 15′; S. Z. 6 bis 10; E. Z. 46 bis 66 = 19,4 bis 28 % Tiglinat; E. Z. nach Actlg. 217 bis 228 = 71,3 bis 75,6 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$. Gehalt an Citronellol 37 bis 40 %[1]).

4. Spanisches Geraniumöl. $d_{15°}$ 0,894 bis 0,907; α_D —7° bis —14°; $n_{D20°}$ 1,466 bis 1,473; S. Z. 1,5 bis 11; E. Z. 64 bis 99 = 27 bis 42 % Tiglinat. E. Z. nach Actlg. 204 bis 234 = 66 bis 78 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$.

5. Corsicanisches Öl. Von dieser Sorte sind nur wenige Öle untersucht worden. $d_{15°}$ 0,896 bis 0,901; α_D —8 bis —10° 30′; S. Z. 3,6 bis 5; E. Z. 56 bis 63 = 23,6 bis 26,5 % Tiglinat.

6. Deutsches Öl[2]), das gelegentlich einmal hergestellt worden ist, ist kein Handelsprodukt. Ausbeute 0,16 %. $d_{15°}$ 0,906; α_D —16°; Tiglinatgehalt 27,9 %; E. Z. nach Actlg. 212 = 69,3 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$.

7. Öl aus Palästina[3]). $d_{15°}$ 0,896; α_D —8° 20′; S. Z. 9,8; E. Z. 68,6; Citronellolgehalt 45,7 %.

8. Ägyptisches Öl[4]). $d_{15°}$ 0,8984; α_D —8° 42′; $n_{D20°}$ 1,46806; S. Z. 7,5; E. Z. 50,4; Tiglinat 21,2 %; E. Z. nach Actlg. 217,5 = 71,4 % Alkohol $C_{10}H_{18}O$; löslich in 1,8 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

9. Sizilianisches Öl[5]). Von *Pelargonium capitatum* Ait. $d_{15°}$ 0,8989 bis 0,9154; $\alpha_{D25°}$ —5,40 bis —6,56°; $n_{D20°}$ 1,4647 bis 1,4686; S. Z. 14,2 bis 18,6; E. Z. 80,8 bis 95,2; Tiglinat 30,04 bis 40,12 %; E. Z. nach Actlg. 204,2 bis 206,9; löslich in 1 bis 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols.

10. Kalabrisches Öl. a)[6]) von *Pelargonium radula* Ait. (?). $d_{15°}$ 0,8941; $\alpha_{D15°}$ —10°; $n_{D20°}$ 1,4680; S. Z. 3,4; E. Z. 67,2; E. Z. nach Actlg. 203; löslich in 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols. b)[7]) von *P. radula* var. *roseum*. $d_{15°}$ 0,9031; α_D ±0; V. Z. 152,37; V. Z. nach Actlg. 254,2.

11. Öl aus Madagaskar[4]). $d_{15°}$ 0,9020 bis 0,9045; α_D —4° 56′ bis —4° 58′; $n_{D20°}$ 1,47063 bis 1,47151; S. Z. 2,2 bis 3; E. Z. 54,1 bis 57,9; E. Z. nach Actlg. 210,9 bis 220,3; löslich in 2,1 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols.

[1]) Die Eigenschaften des französischen Öls sind eingehend von Jeancard u. Satie studiert worden. Bull. Soc. chim. III. **31** (1904), 43. — Über die Genauigkeit der Bestimmung des Citronellols durch Formylieren s. Bd. I, S. 731.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1894**, 32.

[3]) C. Satie, Americ. Perfumer **1** (1907), Nr. 12, S. 12.

[4]) Untersuchung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[5]) G. Pellini u. V. Morani, Annali di chimica applicata **7** (1923), 97.

[6]) F. La Face, Rivist. ital. delle ess. e dei prof. **6** (1924), 86.

[7]) A. Albricci, ebenda **7** (1925), 29.

12. Öl aus Britisch-Ostafrika[1]. Von einheimischen Varietäten von *Pelargonium*, Typus A, viel Menthon und Geraniol, aber wenig Citronellol enthaltend (s. unter „Zusammensetzung"); $d_{15°}$ 0,8855 bis 0,8964; $\alpha_{D20°}$ — 15 bis — 17° 18'; $n_{D20°}$ 1,46884 bis 1,47342; S. Z. 2,54 bis 5,6; E. Z. 16,45 bis 21,7; E. Z. nach Actlg. 212,1 bis 224,0; löslich in 1 bis 3 Vol. 70 %igen Alkohols. Typus B, viel Citronellol und praktisch kein Geraniol enthaltend; $d_{15°}$ 0,8725 bis 0,8820; $\alpha_{D20°}$ — 1° 40' bis + 1° 30'; $n_{D20°}$ 1,46268 bis 1,46580; S. Z. 4,2 bis 4,7; E. Z. 16,1 bis 26,6; E. Z. nach Actlg. 227,85 bis 254,8; löslich in 1 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols, manchmal Trübung bei weiterem Verdünnen.

13. Südafrikanisches Öl: a) Aus Stellenbosch[2]; vermutlich von einer Varietät von *Pelargonium graveolens* Ait. $d_{15°}$ 0,8952; α_D — 15° 55'; $n_{D20°}$ 1,47181; S. Z. 5,6; E. Z. 20,5; E. Z. nach Actlg. 207,2. b) Aus Kirstenbosch[3]; $d_{15°}$ 0,901; α_D — 8,1°; $n_{D20°}$ 1,466; S. Z. 0,8; E. Z. 2,0; E. Z. nach Actlg. 222,8; in 70 % igem Alkohol bei 15° nicht klar löslich. c)[4] $d_{15°}$ 0,8960; α_D — 15° 50'; $n_{D20°}$ 1,47171; S. Z. 4,6; E. Z. 20,5; E. Z. nach Actlg. 203,5; löslich in 1,7 u. m. Vol. 70 % igen Alkohols.

14. Indisches Öl: a) Aus der Gegend von Yercaud in Südindien aus Grasser Stecklingen gewonnen[5]; $d_{15°}$ 0,9148; α_D — 8° 31'; $n_{D20°}$ 1,47524; S. Z. 5,6; E. Z. 77,5; E. Z. nach Actlg. 210,0; löslich in 2,5 Vol. u. m. 70 % igen Alkohols unter Paraffinabscheidung. b) Aus dem Nilgiri-Gebirge, von *Pelargonium graveolens* L'Hérit.[6]; $d_{16°}$ 0,888; α_D — 5,39°; $n_{D18°}$ 1,460; V. Z. 96,25; V. Z. nach Actlg. 226,08.

15. Japanisches Öl. Von drei japanischen Geraniumölen, die S. Furukawa[7] untersuchte, ähnelte das von *Pelargonium denticulatum* Jacq. in der Zusammensetzung den Geraniumölen des Handels, während die Öle von *P. graveolens* L'Hérit. und *P. radicula* L'Hérit. geringeren Wert als Parfüm hatten. Von *P. graveolens* wurden die hauptsächlichsten Bestandteile, d-Citronellsäure (56 % [?]), l-Menthon und l-Citronellol isoliert. Im übrigen werden über die Öle folgende Angaben gemacht:

	P. graveolens	*P. radicula*	*P. denticulatum*
d	0,9178	0,9234	0,8860
S. Z.	183,68 (?)	5,6	7,17
E. Z.	4,8	31,7	12,8
Gesamt-Geraniol	23,1 %	26,3 %	63,5 %
Freies Geraniol	22,0 %	17,26 %	60,0 %
Ausbeute aus der frischen Pflanze	1,75 bis 2 % (?)	1,5 % (?)	5 % (?)

[1] L. S. Glichitch u. Ch. Müller, Les Parfums de France 5 (1927), 361.
[2] Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1926, 58.
[3] Bull. Imp. Inst. 25 (1927), 107.
[4] Untersuchungen im Laboratorium von Schimmel & Co.
[5] Bericht von Schimmel & Co. 1927, 53.
[6] Puran Singh, The Indian Forest Records 5 (1917), Nr. 8; Perfum. Record 8 (1917), 327.
[7] Journ. chem. Ind. Tokyo 22 (1919), 83; Journ. Soc. chem. Industry 38 (1919), A. 656.

Das nach Furukawa von *P. graveolens* stammende Öl hat ganz andre Eigenschaften als die Öle von *P. graveolens* L'Hérit. aus Ostindien (Nilgiri-Gebirge) und von *P. graveolens* Ait (*P. terebinthinaceum* Cav.) aus Algier. So sind unter anderm in den beiden letztgenannten Ölen über 70 % Gesamt-Geraniol gefunden worden, und es ist anzunehmen, daß die von Furukuwa als *P. graveolens* bezeichnete Art weder identisch ist mit *P. graveolens* L'Hérit. noch mit *P. graveolens* Ait.

Beim Transport in Blechflaschen, in denen Geraniumöl meist versandt wird, nimmt es häufig eine braune Farbe und einen höchst unangenehmen Geruch nach faulen Eiern an. Dieser ist jedoch leicht und vollkommen zu entfernen, wenn man das Öl in flachen Schalen einige Tage lang der Luft aussetzt. Selbstverständlich ist das Öl möglichst bald nach seiner Ankunft in Glasflaschen umzufüllen.

Zusammensetzung. Als Hauptbestandteil des Geraniumöls ist das in sämtlichen Ölsorten enthaltene Geraniol[1]), $C_{10}H_{18}O$, anzusehen. Es ist zum größten Teil frei, zu 9 bis 13 %, aber, wie F. Dodge[2]) gezeigt hat, als Formiat zugegen.

Neben Geraniol ist, besonders reichlich im Réunionöl, ein zweiter Alkohol, $C_{10}H_{20}O$, vorhanden, dessen Identität mit Citronellol von F. Tiemann und R. Schmidt[3]) nachgewiesen worden ist. Gemische dieses Alkohols mit Geraniol sind früher von P. Barbier und L. Bouveault[4]) als „Rhodinol de Pélargonium", von Hesse[5]) als „Reuniol" beschrieben worden.

Die in den einzelnen Handelsölen enthaltenen Mengen von Geraniol und Citronellol haben Tiemann und Schmidt[3]) ermittelt. Die 70 % des gesamten Öls ausmachenden alkoholischen Anteile eines spanischen Geraniumöls bestanden zu 65 % aus Geraniol und zu 35 % aus Citronellol. Von den 75 % Alkoholen eines afrikanischen Geraniumöls waren $^4/_5$ Geraniol und $^1/_5$ Citronellol. Réunion-Geraniumöl lieferte 80 % Alkohole, die je zur Hälfte aus Geraniol und Citronellol bestanden. In allen Ölen war das Citronellol als ein Gemenge der rechts- und der linksdrehenden Modifikation vorhanden.

[1]) Gintl, Jahresb. d. Chem. **1879**, 941. — J. Bertram u. E. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 191.

[2]) Perfum. Record **13** (1922), 184.

[3]) Berl. Berichte **29** (1896), 924.

[4]) Compt. rend. **119** (1894), 281 und 334.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. II. **50** (1894), 472 und **53** (1896), 238.

Die angegebenen Werte sind aber deswegen nicht ganz zutreffend, weil nach späteren Untersuchungen auch noch andre Alkohole, und zwar Linalool, Borneol (?), Terpineol, Phenyläthylalkohol, Menthol und ein Amylalkohol (?) im Geraniumöl enthalten sind, die bei der von Tiemann und Schmidt angewandten Bestimmungsmethode[1]) teilweise als Geraniol, teilweise als Citronellol erscheinen.

Über die in den einzelnen Handelssorten enthaltenen Mengen Citronellol bestehen verschiedene Angaben, die in der nachfolgenden Tabelle znsammengestellt sind.

Sorte	I[2])	II[3])	III[4])
Frankreich	37 bis 43 %	—	39,8 %
Algerien	37 bis 43 %	32 bis 43 %	32,9 %
Réunion	50 bis 65 %	44 bis 51 %	44,3 %
Corsica	—	30,3 %	45,9 %

Im Öl von *Pelargonium graveolens* Ait., von welcher Pflanze sowohl das afrikanische wie das Réunionöl gewonnen wird, stellte E. Charabot[5]) einen Gehalt von 85 % Citronellol fest.

Die Bestimmung des Citronellols geschah in wohl allen Fällen nach der Formylierungsmethode, die aber nur unter ganz besondern Bedingungen (s. Bd. I, S. 731) gleichmäßige Resultate gibt.

Linalool, dessen Anwesenheit von Barbier und Bouveault[6]) vermutet worden war, ist durch Schimmel & Co.[7])[8]) in dem Öl durch sein bei 65 bis 66° schmelzendes Phenylurethan nachgewiesen worden. Die zur Darstellung dieses Derivats verwendete Fraktion hatte die Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,872, α_D — 1° 40′, $n_{D20°}$ 1,4619.

Seinen rosenähnlichen Geruch verdankt das Geraniumöl zum Teil einem, wenn auch geringen Gehalt an Phenyläthylalkohol

[1]) Durch Behandeln mit Phosphortrichlorid; hierbei wird Citronellol (und auch andre Alkohole) in eine Phosphorigestersäure verwandelt, Geraniol aber in Geranylchlorid und einen Kohlenwasserstoff.

[2]) C. Satie, Americ. Perfumer **1** (1907), Nr. 12, S. 12.

[3]) W. H. Simmons, Pharmaceutical Journ. **91** (1913), 143.

[4]) Perfum. Record **4** (1913), 328.

[5]) Bull. Sciences pharmacol. **34** (1927), 469; Chem. Zentralbl. **1927**, II. 2723.

[6]) Compt. rend. **119** (1894), 281.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 50.

[8]) Ebenda Oktober **1910**, 52.

(Phenylurethan, Smp. 80°)[1]. In etwas größeren Mengen ist Terpineol vorhanden, und zwar inaktives α-Terpineol[1]) vom Smp. 34 bis 36°[2]). Die Identifizierung geschah durch das Nitrosochlorid (Smp. 114 bis 115°), das Phenylurethan (Smp. 109 bis 111°) und das aus dem Trioxyterpan hergestellte Ketolacton (Smp. 62 bis 63°). Bei der Reindarstellung des Terpineols wurden noch gefunden Menthol und Spuren eines Alkohols von eigentümlichem, etwas an Borneol erinnerndem Geruch[2]). Ferner ist noch zu nennen ein zu Husten reizender Alkohol, vermutlich ein Amylalkohol, dessen Phenylurethan bei 41 bis 43° schmilzt[3]). Diese Alkohole sind in dem Öl teils frei, teils als Ester zugegen.

Die aus der beim Verseifen des Öls erhaltenen Mutterlauge abgeschiedenen Säuren sieden von 100 bis 210° und erstarren zum Teil. Die daraus abgetrennte feste Säure schmilzt bei 64 bis 65° und ist, wie aus der Analyse des Silbersalzes und dem bei 87° schmelzenden Dibromid hervorgeht, identisch mit Tiglinsäure[4]). Das flüssige Säuregemisch scheint Valeriansäure, Buttersäure[4]) und Essigsäure[5]) zu enthalten.

Die nicht alkoholischen Bestandteile des Öls gehören den verschiedensten Körperklassen an. In der allerniedrigst siedenden Fraktion des Réunion- sowohl wie des afrikanischen Öls fanden Schimmel & Co.[6]) einen schwefelhaltigen Körper, Dimethylsulfid, der, obwohl in minimalen Quantitäten gegenwärtig, auf den Geruch des Öls einen merklichen Einfluß ausübt. Es wurde durch seinen bei 37° liegenden Siedepunkt und seine charakteristischen Reaktionen mit Quecksilber- und Platinchlorid gekennzeichnet.

Von Terpenen sind nachgewiesen l-α-Pinen[7]) (Nitrolbenzylamin, Smp. 122 bis 123°) und Spuren von Phellandren[7]) (wahrscheinlich β-Phellandren, Smp. des Nitrits 114 bis 115°).

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1910**, 52.

[2]) Ebenda Oktober **1911**, 46.

[3]) Ebenda April **1904**, 51.

[4]) Ebenda April **1894**, 31. Es wäre von Interesse, durch eine erneute Untersuchung die Angabe von dem Pelargonsäuregehalt des Destillationswassers von *Pelargonium roseum* (Pless, Liebigs Annalen **59** [1846], 54 nachzuprüfen und festzustellen, ob nicht etwa der Analyse ein zufälliges Säuregemisch von der Zusammensetzung der Pelargonsäure vorgelegen hat.

[5]) Barbier u. Bouveault, *loc. cit.*

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 50.

[7]) Ebenda April **1904**, 51.

Im Vorlauf des Öls entdeckten Flatau und Labbé[1]) l-Menthon (Semicarbazon, Smp. 175,5°), und Charabot und Laloue[2]) isolierten mit Natriumbisulfit aus einem durch Kohobation des Destillationswassers erhaltenen Öl Citral.

Im Nachlauf ist eine kristallinische, bei 63° schmelzende Substanz von den Eigenschaften des Rosenölstearoptens aufgefunden worden. Nach dem Verhalten der Geraniumöle zu 70%igem Alkohol zu urteilen, ist dies Paraffin am reichlichsten in der spanischen Sorte enthalten.

Die Grünfärbung einzelner Öle, besonders des Réunionöls, wird durch eine bei 10 mm Druck von 165 bis 170° siedende Flüssigkeit ($[C_{10}H_{17}]_2O$?) hervorgerufen[3]).

Über die Zusammensetzung verschiedener aus Britisch-Ostafrika stammender Geraniumöle von unbestimmter botanischer Herkunft berichten L. S. Glichitsch und Ch. Müller[4]). Sie teilen die Öle[5]) nach ihren Bestandteilen in 2 Gruppen ein. Die Öle vom Typus A enthielten viel Menthon und Geraniol, aber wenig Citronellol. Ihre Zusammensetzung war ungefähr folgende: 4% Terpene, 10% l-Menthon, 50% Geraniol, 10% d-Citronellol, 5% Linalool, Isopulegol und Citral, 5% l-Sesquiterpen, 1,5% Tiglinsäure, 0,75% Fettsäuren (Heptylsäure?), 0,75% Citronellsäure und 3% Rückstände.

Die Geraniumöle (?)[6]) vom Typus B enthielten sehr viel Citronellol und praktisch kein Geraniol. Die Zusammensetzung dieser Öle war etwa folgende: 2% rechtsdrehende Terpene mit Spuren von Fettaldehyden und von Methylheptenon, 1% l-Menthon, 80% d-Citronellol, teilweise an Tiglinsäure und Citronellsäure gebunden, Spuren von Geraniol, 8% rechtsdrehendes Sesquiterpen, 1% rechtsdrehender Sesquiterpenalkohol, 1% gebundene Tiglinsäure, 1% gebundene d-Citronellsäure, Spuren von Fettsäuren, 5% Rückstand.

Verfälschung und Prüfung. Verfälscht wird das Geraniumöl mit Terpentinöl, Cedernholzöl und Gurjunbalsamöl[7]), Zusätze, die durch ihre Unlöslichkeit in 70%igem Alkohol und durch die Erniedrigung der E. Z. zu erkennen sind. Um die Entdeckung derartiger Verfälschungen zu erschweren und den Estergehalt wieder zu erhöhen, hat man künstliche Ester wie die der Benzoe-

[1]) Bull. Soc. chim. III. **19** (1898), 788.
[2]) Compt. rend. **136** (1903), 1467.
[3]) Barbier u. Bouveault, *loc. cit.*
[4]) Les Parfums de France **5** (1927), 361.
[5]) Die Konstanten dieser Öle sind unter „Eigenschaften“ zu ersehen.
[6]) Das Fragezeichen ist in der Originalabhandlung enthalten.
[7]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 53; Oktober **1911**, 47.

säure[1]), der Oxalsäure[2]) und der Phthalsäure[3]) zugesetzt. In einem Fall wurde Glycerinacetat[4]) *nachgewiesen.*

Fettes Öl, das sich schon durch seine Unlöslichkeit in 70%igem Alkohol verrät, bleibt bei der Destillation mit Wasserdampf im Rückstande, wo es leicht gefunden werden kann.

Über Verfälschungen mit Gingergrasöl[5]), Citronellöl[6]) und Lemongrasölfraktionen[7]) berichten Schimmel & Co. Der Nachweis der beiden zuletzt genannten Zusätze geschah durch Isolierung der Aldehyde Citronellal und Citral mit Hilfe von Natriumbisulfitlösung.

Produktion und Handel. Unter den Geraniumölen des Handels spielen das Öl von Réunion und das afrikanische die größte Rolle.

Es wurden ausgeführt

von Réunion: Jahr	Menge in kg	von Algerien: Jahr	Menge in kg
1901	13 953		
1902	17 193		
1903	25 323	1903	31 200
1904	27 660	1904	63 600
1905	38 334	1905	52 600
1906	31 645	1906	54 600
1907	31 247	1907	38 700
1908	34 360	1908	46 600
1909	59 788	1909	41 000
1910	61 792	1910	33 800
1911	44 620	1911	28 500
1912	43 138	1912	24 900
1913	43 000	1913	38 400
1914	70 000	—	—
1920	59 800	1920	14 780
1921	72 800	1921	14 400
1922	68 500	1922	13 940
1923	83 900	1923	29 800
1924	115 500	1924	15 500
1925	172 300	1925	7 200
1926	148 200	1926	143 800
1927	72 000	1927	85 600

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1905**, 33; **1925**, 40; **1928**, 50.

[2]) Parry, Perfum. Record 2 (1911), 83.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 60; **1924**, 49.

[4]) Ebenda **1920**, 36.

[5]) Ebenda Oktober **1911**, 47.

[6]) Ebenda **1920**, 36; **1922**, 33; **1924**, 49; **1928**, 50.

[7]) Ebenda **1928**, 50.

Die Herstellung von Geraniumöl ist offenbar in Südfrankreich stark zurückgegangen. Sie betrug nach einer Mitteilung von Roure-Bertrand Fils aus dem Jahre 1906 2000 bis 3000 kg jährlich. Im Jahre 1920 wurde über eine jährliche Produktion von nur 1000 kg berichtet, und für 1926 wird eine solche von 1060 kg angegeben.

In Spanien wurde früher die Menge des jährlich hergestellten Öls auf 600 bis 1000 kg beziffert, 1925 sollen dort 800 kg gewonnen worden sein; demnach haben die Kulturen dort weder zu- noch abgenommen.

Die Produktion von Corsica schätzte man vor 15 Jahren auf 600 bis 1300 kg. Neuere Zahlen scheinen darüber nicht veröffentlicht worden zu sein.

524. Öl von Pelargonium tomentosum.

Schimmel & Co.[1]) hatten aus dem botanischen Garten in Marseille eine Probe des Krautes von *Pelargonium tomentosum* L. erhalten, das bei der Destillation mit Wasserdampf etwa 0,01 % Öl gab. Es war von bräunlichgelber Farbe und roch nach Menthon oder Pulegon. Eine Untersuchung war bei der geringen Menge nicht möglich.

525. Öl von Geranium macrorrhizum.

Unter der Bezeichnung bulgarisches Geraniumöl haben Schimmel & Co.[2]) wiederholt Proben eines Öls erhalten, als dessen Stammpflanze *Geranium macrorrhizum* L. (*G. lugubre* Salisb., *Robertium macrorrhizum* Picard) ermittelt wurde. Diese fast halbstrauchige Rosettenstaude, die den deutschen Namen düsterer oder Felsen-Storchschnabel führt, wächst in Bulgarien (dort *„Zdravetze“* genannt) auf felsigem Boden und kommt in Höhen bis zu 2360 m vor. Ihre Verbreitung reicht in den Balkanländern bis Ungarn und zum Karst, ferner findet sie sich in den Südostalpen, Appenninen und Seealpen. In Mittel- und Nordeuropa wird sie seit langer Zeit als Heil-, Zier- und Bienenpflanze kultiviert und hat sich stellenweise völlig eingebürgert. Bei den Bulgaren steht sie als Aphrodisiacum in hohem Ansehen[3]).

Das im Geruch etwas an Irisöl oder Muskateller Salbeiöl erinnernde Öl bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine blaß-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1914**, 101.

[2]) Ebenda **1927**, 114.

[3]) Hegi, Illustrierte Flora von Mitteleuropa, Bd. IV, 3. Teil, S. 1708.

grüne, mit blättrigen Kristallen durchsetzte Masse von weicher Paraffinkonsistenz. Bei etwa 25 bis 35° schmilzt sie zu einer grünen Flüssigkeit. Die Konstanten von 4 Mustern bewegten sich innerhalb folgender Grenzen: $d_{40°}$ 0,9431 bis 0,9638, α_D — 5° 45′ bis — 7° 38′, $n_{D40°}$ 1,50642 bis 1,51538, S. Z. 1,2 bis 1,5 E. Z. 5,6 bis 14,9, E. Z. nach Actlg. 33,6 bis 35,5, löslich in jedem Vol. 90 %igen Alkohols sowie in 6 bis 7 Vol. 80 %igen Alkohols, in letzterem Falle aber mit geringer Trübung.

Der feste Anteil des Öls, der etwa 50 % desselben ausmacht, stellte nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol glänzende, harte Prismen vom Smp. 54 bis 55° dar.

In einem Fall wurden auch die Eigenschaften des durch Abkühlen vom festen Anteil möglichst befreiten Öls ermittelt: $d_{15°}$ 0,9460, α_D — 8° 10′, $n_{D20°}$ 1,50698, E. Z. nach Actlg. 54,1, löslich in 0,5 Vol. 90 %igen Alkohols, bei mehr als 1,5 Vol. Lösungsmittel trat Paraffinabscheidung ein.

Ein von P. Rovesti[1]) untersuchtes Öl hatte die Konstanten: Smp. 28°, $d_{50°}$ 0,9411, $\alpha_{D30°}$ — 3° 55′, $n_{D38°}$ 1,5093, S. Z. 0,78, V. Z. 3,53, V. Z. nach Actlg. 28,6, löslich in 1,2 Vol. 90 %igen Alkohols bei 18°. Etwa 50 % des Öls bestanden aus einem Kohlenwasserstoff (Smp. 49 bis 50°), den der Verfasser auf Grund der Molekular-Refraktion für ein Trikosan $C_{23}H_{48}$ hielt. Dem von Kohlenwasserstoff befreiten Öl wurden mit 30 %iger Bisulfitlösung 18 bis 19 % Carbonylverbindungen entzogen.

Das bulgarische Rosenöl soll mitunter mit dem Öl von *Geranium macrorrhizum* gestreckt werden.

Familie: TROPAEOLACEAE.

526. Kapuzinerkressenöl.

Der an Kresse erinnernde Geruch der Blätter von *Tropaeolum majus* L. veranlaßte A. W. Hofmann[2]), das Kapuzinerkressenöl[3]) zu untersuchen. Zur Darstellung wurden 300 kg Kraut mit Blüten und unreifen Samen mit Wasserdampf destil-

[1]) Notiziario chim.-ind. 2 (1927), 438 (Vallecrosia). Nach Chem. Zentralbl. **1927**, II. 2360.

[2]) Berl. Berichte 7 (1874), 518.

[3]) Das Öl ist zuerst dargestellt worden von Müller, Liebigs Annalen **25** (1838), 207.

liert. Das ölreiche Wasser wurde mit Benzol ausgeschüttelt, nach dessen Verdunsten 75 g (= 0,025 %) Öl zurückblieben.

Es siedete von 160 bis 300° unter Hinterlassung eines nicht unbedeutenden Rückstandes. Nur in den ersten, widerwärtig riechenden Fraktionen waren Spuren von Schwefel zugegen, in den übrigen nicht. Bei weitem die größte Menge siedete bei 231,9°. Diese Fraktion stellte eine stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,0146 bei 18° dar und entwickelte beim Behandeln mit Ätzkali Ströme von Ammoniak. Die Analyse zeigte, daß das Öl ein Nitril, und zwar das Nitril der Phenylessigsäure war. Demnach würde das Öl der Kapuzinerkresse denselben Hauptbestandteil, wie das gewöhnliche Kressenöl aus dem Kraut von *Lepidium sativum* L. enthalten.

Phenylessigsäurenitril wurde sowohl in den niedriger wie höher siedenden Fraktionen, neben kleinen Mengen eines nicht näher untersuchten Kohlenwasserstoffs gefunden.

Zu ganz andern Ergebnissen kam Gadamer[1]) bei einer später ausgeführten Untersuchung. Er stellte das Öl sowohl durch Ätherextraktion des Saftes, der durch Auspressen des zerkleinerten Krautes gewonnen war, als auch durch Destillation der sorgfältig zerkleinerten Kresse dar; im letzteren Falle wurde das Öl durch Ausäthern des Destillationswassers erhalten. 4 kg Kraut gaben 1,3 g = 0,0325 % eines bräunlichen Öls von scharfem Kressengeruch, der namentlich beim Erwärmen hervortrat. Mit Ammoniak bildet das Öl fast quantitativ den bei 162° schmelzenden Benzylthioharnstoff, woraus hervorgeht, daß das auf die beschriebene Weise gewonnene, also normale Kapuzinerkressenöl fast ganz aus Benzylsenföl besteht.

Dieses Senföl, das mit Phenylhydrazin das 1-Phenyl-4-benzylthiosemicarbazid[2]) vom Smp. 158° bildet, verdankt seine Entstehung der Zersetzung eines Glucosids, des Glucotropaeolins, $C_{14}H_{18}KNS_2O_9 + xH_2O$, durch ein Ferment. Da nun Glucosid[3]) und Ferment in getrennten Zellen der Pflanzen enthalten sind, so findet die Bildung des Benzylsenföls nur dann statt, wenn

---

[1]) Arch. der Pharm. **237** (1899), 111. — Berl. Berichte **32** (1899), 2336.

[2]) J. J. Blanksma, Pharm. Weekblad **51** (1914), 1383; Chem. Zentralbl. **1915**, I. 262.

[3]) Die Zuckerkomponente ist nicht Traubenzucker. Schneider, Chem.-Ztg. **37** (1913), 1169.

das Zellgewebe zerrissen wird und beide Körper miteinander in Berührung gebracht werden. Werden die Zellmembranen vor der Destillation nicht gehörig zerstört, so wird das Ferment durch Wärme unwirksam, ehe es das Glucosid spalten kann. Dieses wird während der Destillation unter Bildung von Phenylessigsäurenitril (Benzylcyanid) zersetzt.

Hierdurch erklärt sich auch das abweichende Resultat A. W. Hofmanns, wenn man annimmt, daß dessen Ausgangsmaterial vor der Destillation nicht oder nur ungenügend zerkleinert worden war.

Auch die Samen der Brunnenkresse enthalten Glucotropaeolin[1]) und geben bei geeigneter Behandlung ein ätherisches Öl, das Schwefel[2]) enthält.

Familie: ERYTHROXYLACEAE.

527. Cocablätteröl.

Die Cocablätter, die von mehreren Arten oder Varietäten der Gattung *Erythroxylon* abstammen, gehören zu den in den Ländern des südamerikanischen Cordillerengebietes einheimischen und dort von alters her gebrauchten Genußmitteln[3]), haben aber erst in neuerer Zeit durch ihre Alkaloide[4]) auch für die Heilkunde Bedeutung erlangt[5]). Das ätherische Öl der Blätter wurde zuerst im Jahre 1860 von Niemann[6]) und Lossen[7]) dargestellt.

Die Cocablätter[8]) von *Erythroxylon coca* Lam. var. *Spruceanum* Brck. enthalten, je nach ihrem Vegetationsstadium, verschiedene Mengen ätherisches Öl. So erhielt P. van Rom-

---

[1]) H. ter Meulen, Recueil trav. chim. des P.-B. 24 (1905), 480.

[2]) F. J. Bernays, Buchners Repert. f. d. Pharm. 88 (1845), 387; Pharm. Zentralbl. 1845, 735.

[3]) Pedro Cieza de Leon, Parte primera de la Chronica del Peru. Sevilla 1553. Royal Commentaries of the Incas. By the Inka Garcilasso de la Vega. Translated by Clemens R. Markham. London, Hakluyt Society, 1871. Vol. 2. Chap. 15, p. 371. — W. H. Prescott, History of the conquest of Peru. J. B. Lippincott & Co. 1881. Vol. 1, p. 143. — Wittmack, Berichte d. deutsch. Bot. Ges. 4 (1886), 25. — Kew Bull. 1889, Nr. 33, S. 222.

[4]) Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 9 (1899), 38.

[5]) Pharm. Rundsch. (New York) 2 (1884), 262.

[6]) *De foliis Erythroxyli, Dissertatio.* Göttingen 1860.

[7]) Über die Blätter von *Erythroxylon Coca* Lam., Dissert., Göttingen 1862.

[8]) Vgl. C. Hartwich, Beiträge zur Kenntnis der Cocablätter, Arch. der Pharm. 241 (1903), 617.

burgh[1]) aus jungen, unentwickelten Blättern 0,13, aus ausgewachsenen aber nur 0,06 % Öl. Es besteht in der Hauptsache aus Methylsalicylat, dem kleine Mengen von Aceton und Methylalkohol beigemengt sind.

528. Öl von Erythroxylon monogynum.

Erythroxylon monogynum Roxb., der Bastard-Sandel, ist ein Strauch oder kleiner Baum, der im westlichen Ostindien und auf Ceylon wächst. Aus dem „Devardariholz" genannten Holz gewinnen die Eingeborenen ein Öl, indem sie Holzstücke in einem irdenen Topf über freiem Feuer erhitzen und das flüchtige Produkt in einem zweiten darüber gestülpten Topf auffangen. Es führt den Namen *„Dummele"* und wird zum Anstreichen von Booten benutzt[2]).

Schimmel & Co.[3]) erhielten durch Dampfdestillation aus dem Holz 2,56 % eines Öls, das eine klebrige Kristallmasse von angenehmem, an Guajakholzöl erinnerndem Geruch bildet; das spez. Gewicht war kleiner als 1; S. Z. 6,77; E. Z. 1,56; Smp. 42 bis 45°; E. Z. nach Actlg. 131; löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols mit geringer Trübung, die bei weiterem Zusatz von Alkohol verschwindet.

Ein von S. G. Sastry[4]) in einer Ausbeute von 0,214 bis 0,27 % gewonnenes Öl hatte nach einer Untersuchung von Roure-Bertrand Fils folgende Konstanten: d_{15° 0,9836, α_{D26° + (?) 16° 30', löslich in 90 %igem Alkohol, S. Z. 2,10, E. Z. 2,56, V. Z. 4,66, Ester als $C_{15}H_{26}OCO \cdot CH_3$ (?) 1,18 %, E. Z. nach Actlg. 95,20, Gesamtalkohol als Santalol 40,64 %, freie Alkohole 39,65 %. C. T. Bennett fand für das Öl: d 0,896, α + 16°, n 1,5140, löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols, mit mehr Alkohol Opalescenz, E. Z. 11,9, E. Z. nach Actlg. 106,8.

Der Nachlauf des Öls wurde von Schimmel & Co.[3]) zur Untersuchung des kristallisierenden Körpers zunächst einer

[1]) Recueil trav. chim. des P.-B. 13 (1894), 425. — Verslag 's Lands Plantentuin te Buitenzorg 1894, 43; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 47; April 1896, 75.

[2]) Watt, Commercial Products of India. London 1908, S. 525.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 100.

[4]) Journ. of the Mysore Forest Assoc. Bd. 5. Nr. 4; Perfum. Record 14 (1923), 271.

Destillation im Vakuum unterworfen und der zwischen 212 und 216° (8 mm) übergehende Anteil aus möglichst wenig Petroläther ausgefroren. Nach darauf folgendem, zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther wurde eine in glänzenden Nadeln kristallisierende Verbindung vom Smp. 117 bis 118° ($[\alpha]_D$ in 13 %iger Chloroformlösung $+32°28'$) erhalten, die auf die Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O$ stimmende Analysenresultate lieferte. Der Körper ist ein Alkohol, dessen bei 72 bis 73° schmelzendes Acetat die Formel $C_{22}H_{34}O_2$ hat.

In einem später von Shastry in Maisur durch Wasserdampfdestillation hergestellten Öl (Ausbeute 1,15 %; $d_{30°}^{30°}$ 0,9499; $[\alpha]_{D30°}$ —43,9°; $n_{D30°}$ 1,4998; S. Z. 5,7; E. Z. 22,7; E. Z. nach Actlg. 74,7) war der erwähnte kristallisierte Alkohol nicht anwesend. Das von B. S. Rao, R. P. Shintre und J. L. Simonsen[1]) untersuchte Öl lieferte nach Behandlung mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung bei 10 mm Druck die Fraktionen 113 bis 134° (0,5 %), 134 bis 136° (54,2 %), 136 bis 150° (0,3 %), 150 bis 160° (6,6 %), 160 bis 170° (6,0 %). Die weitere Untersuchung ergab, daß das Öl in der Hauptsache aus Sesquiterpenen und Sesquiterpenalkoholen bestand. Es konnten Bisabolen durch das Trihydrochlorid (Smp. 79 bis 80°) und das Trihydrobromid (Smp. 84°), Cadinen nur durch die Farbreaktion (mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure purpurrote, allmählich indigoblau und beim Erwärmen grün werdende Färbung) nachgewiesen werden. Ferner war Caprinsäure (Silbersalz) zugegen.

Familie: ZYGOPHYLLACEAE.

529. Guajakholzöl.

Oleum Ligni Guajaci. — Essence de Bois de Gayac. — Oil of Guaiac Wood.

Herkunft und Gewinnung. *Bulnesia Sarmienti* Lor. ist nach Griesebach[2]) ein 40 bis 60 Fuß hoher Baum, der in der argentinischen Provinz Gran Chaco am mittleren Laufe des Rio Bermejo heimisch ist. Das dem offizinellen Guajak- oder Pockholz von *Guajacum officinale* L. und *G. sanctum* L. sehr ähnliche Holz kommt seit dem Jahre 1891 als *Palo balsamo* oder *Palo santo*

---

[1]) Journ. Indian Inst. of Science 9 A. (1926), 145.

[2]) Abhandl. d. Königl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen. Bd. 24, S. 75.

in den Handel. Es wird auch als argentinisches Pockholz bezeichnet, ist ungemein fest und zähe und nimmt an der Luft eine grünblaue Farbe an, die auf die Gegenwart von Guajakharz schließen läßt. Bei der Destillation gibt das Holz 5 bis 6% Öl, das im Jahre 1891 zuerst von Schimmel & Co.[1]) dargestellt und als Guajakholzöl[2]) in den Verkehr gebracht worden ist.

Eigenschaften. Guajakholzöl ist ein zähes, dickflüssiges Öl, das bei gewöhnlicher Temperatur langsam zu einer kristallinischen, weißen bis gelblichen Masse erstarrt. Ist es fest geworden, so schmilzt es erst wieder zwischen 40 und 50°. Der Geruch des Öls ist höchst angenehm, veilchen- und teeartig. $d_{30°}$ 0,967 bis 0,974; α_D —3 bis —8°; $n_{D20°}$ 1,502 bis 1,507; S. Z. 0 bis 1,5; E. Z. 0 bis 7,5; E. Z. nach Actlg. 98 bis 159; Gehalt an Guajol 42 bis 72%, löslich in 3 bis 5 Vol. u. m. 70%igen Alkohols.

Zusammensetzung. Der kristallinische Bestandteil des Öls ist der Guajakalkohol oder das Guajol[3]), ein Sesquiterpenhydrat $C_{15}H_{26}O$. Guajol ist ein geruchloser, in sehr großen, durchsichtigen Prismen kristallisierender, bei 91° schmelzender tertiärer Alkohol[4]). Er[5]) siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei 288°, im Vakuum (10 mm) bei 148°. Seine Lösung in Chloroform ist linksdrehend. Durch wasserentziehende Mittel wird ein Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ gebildet, dem eine intensiv blau gefärbte Substanz beigemengt ist. Beim Kochen des Guajols mit Essigsäureanhydrid entsteht eine flüssige Acetylverbindung, die unter 10 mm Druck bei 155° siedet.

Der riechende Bestandteil des Öls ist noch nicht untersucht.

Guajakholzöl findet in der Parfümerie zur Hervorbringung des Teerosengeruchs Verwendung. Es ist in Bulgarien gelegentlich zur Verfälschung des Rosenöls (S. 839) benutzt worden.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 42; April 1893, 32; April 1898, 26; Oktober 1898, 30 und Oktober 1908, 59.

[2]) Demselben Öl wurde später von verschiedenen Seiten der Phantasiename „Champacaöl" gegeben, obwohl dieses mit dem echten Champacaöl von *Michelia champaca* L. nicht die geringste Ähnlichkeit hat. (Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 33).

[3]) Wallach, Liebigs Annalen 279 (1894), 395.

[4]) A. Gandurin, Berl. Berichte 41 (1908), 4359.

[5]) Die Bezeichnung Champacol (Chem.-Ztg. Repert. 17 [1893], 31) für diesen Alkohol ist natürlich ebensowenig berechtigt, wie der Name Champacaöl für das Öl.

530. Guajakharzöl.

Aus dem offizinellen Guajakharz von *Guajacum officinale* L. gewannen O. Doebner und H. Lücker[1]) in einer Ausbeute von 0,66 % ein farbloses, allmählich fest werdendes ätherisches Öl.

H. Haensel[2]) erhielt aus dem Harz mit gespanntem Wasserdampf nur 0,03 % eines dunkelbraunen, aromatisch riechenden, in 96 %igem Alkohol nicht völlig löslichen Öls von den Eigenschaften: d_{14° 0,9417, S. Z. 77, E. Z. 12,8, das beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel gab.

Nach E. Paetzold[3]) ist das ätherische Öl weder ein Bestandteil des Holzes noch des Harzes, sondern der Rinde, mit der das Harz meistens verunreinigt ist.

Familie: *RUTACEAE.*

531. Japanisches Pfefferöl.

Die als *Piper japonicum* oder *„Sansho“* (japanisch) bekannten Früchte von *Xanthoxylum piperitum* DC., die in Japan und China als Gewürz benutzt werden, geben bei der Destillation mit Wasserdampf 3 bis 7 % eines gelblich gefärbten Öls von angenehmem, an Citronen- oder Citronellöl erinnerndem Geruch.

Das Öl ist wiederholt dargestellt und untersucht worden, doch weichen die von den einzelnen Bearbeitern festgestellten Ausbeuten, Eigenschaften und Bestandteile so sehr voneinander ab, daß man annehmen muß, daß nicht in allen Fällen die Früchte derselben *Xantoxylum*-Art der Untersuchung zu Grunde gelegen haben:

Das von Schimmel & Co.[4]) in einer Ausbeute von 3,16 % erhaltene Öl hatte d_{15° 0,973 und siedete von 160 bis 230°; sein Geruch ließ auf die Anwesenheit von Citral schließen.

M. Duruttis[5]) untersuchte ein von H. Thoms[6]) destilliertes

---

[1]) Arch. der Pharm. **234** (1896), 608.

[2]) Apotheker-Ztg. **23** (1908), 279.

[3]) Beiträge zur pharmakognostischen und chemischen Kenntnis des Harzes und Holzes von *Guajacum officinale* L. sowie *Palo balsamo.* Inaug.-Dissert. Straßburg 1901.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1890**, 49.

[5]) Arbeiten a. d. pharm. Inst. d. Univ. Berlin **11** (1914), 58.

[6]) Ebenda 63.

Öl. Ausbeute 4,33 %; $d_{20°}$ 0,890; α_D + 26,5°; n_D 1,47320. Es enthielt etwa 90 % Terpene, und zwar wahrscheinlich ein Gemisch von Dipenten und d-Limonen, denn aus einer von 175 bis 177° siedenden Fraktion ($d_{15°}$ 0,8469; α_D + 55,71°) wurde ein Tetrabromid vom Smp. 120° und ein Nitrosochlorid vom Smp. 93 bis 95° erhalten. In den über 180° siedenden Anteilen wurden Cuminaldehyd (Semicarbazon, Smp. 210°; Cuminsäure, Smp. 115°), Geraniol (Diphenylcarbaminsäureester, Smp. 82 bis 83°) freie Palmitinsäure (Smp. 61 bis 62°) und veresterte Essigsäure (Analyse des Silbersalzes) nachgewiesen.

So Uchida[1]) gewann aus getrockneten Früchten 5,7 % eines blaßgelben, leichtbeweglichen „Shanso"-Öls, das im Geruch an Citronellöl erinnerte. $d_{15,5°}$ 0,8504; $\alpha_{D20°}$ + 46° 30′; $n_{D20°}$ 1,4600; S. Z. 3,3; E. Z. 19,28; E. Z. nach Actlg. 23,23. Es enthielt 2 % freie Säuren (hauptsächlich Palmitinsäure), 15 % Aldehyde und 77 % Terpene (hauptsächlich Dipenten).

Das bei einer späteren Untersuchung von demselben Autor[2]) in einer Ausbeute von 4,2 % erhaltene Öl hatte die Eigenschaften: $d_{4°}^{15°}$ 0,8736, $n_{D15°}$ 1,4720, $[\alpha]_D$ + 11,69°, S. Z. 6,7, E. Z. n. Actlg. 104,6. Isoliert wurden: 1 % freie Citronell- und Palmitinsäure, 8 % Citronellal, 10 % freies Geraniol und Citronellol, 24 % Ester der Essig- und Citronellsäure, 54 % Dipenten, 6 % tricyclisches Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ mit /i ($d_{18°}^{18°}$ 0,9003; $n_{D18°}$ 1,4975; Sdp. 165 bis 175° [12 mm]), das ein flüssiges Hydrochlorid lieferte. Im Referat wird nicht erwähnt, wie die Bestandteile nachgewiesen sind.

Ein von Y. Asahina und U. Konno[3]) dargestelltes Öl war farblos, leicht beweglich und roch nach Citronellöl. $d_{4°}^{19°}$ 0,8511; $[\alpha]_{D20°}$ + 45,45°; S. Z. 135; es enthielt etwa 13 % Citronellal, über dessen Nachweis in dem Referat nichts gesagt wird. E. Z. des aldehydfreien Öls 18,78, das hauptsächlich aus Terpenen bestand. Es gab mit salpetriger Säure ein Nitrit vom Smp. 203 bis 204° und $[\alpha]_D$ + 159,9°. Außerdem lieferte es durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und darauffolgende Behandlung

---

[1]) Bull. Forest Expt. Stat. Meguro, Tokyo **1915**; Journ. Soc. chem. Industry **35** (1916), 373. Chemist and Druggist **88** (1916), 476.

[2]) Journ. Soc. chem. Industry of Japan [Suppl.] **31** (1928), 216 B; Chem. Zentralbl. **1928**, II. 2296.

[3]) Yakugakuzasshi **1916**, Nr. 415; Apotheker-Ztg. **32** (1917), 556.

mit Säure ein nach Cuminaldehyd riechendes Produkt, das ein Semicarbazon gab. Der Schmelzpunkt (203 bis 204°) dieses stimmt mit dem des Tetrahydrocuminaldehyds überein, das auf gleiche Weise aus β-Phellandren entsteht. Das von Wallach aus dem Öl von *Phellandrium aquaticum* isolierte β-Phellandren ist aber rechtsdrehend und liefert ein linksdrehendes Nitrit. Daher muß angenommen werden, daß das Xanthoxylumöl linksdrehendes β-Phellandren enthält und infolge der Anwesenheit eines rechtsdrehenden Terpens rechtsdrehend auftritt.

Ein von J. Stenhouse[1]) untersuchtes Öl, das angeblich von *Xanthoxylum piperitum* herrühren sollte, stammte, wie sich später herausstellte[2]), von *X. alatum* Roxb. ab (siehe dieses).

532. Öl von Xanthoxylum Hamiltonianum.

Die Samen von *Xanthoxylum Hamiltonianum*[3]) Wall. (*Fagara Hamiltoniana* [Wall.] Engl.) liefern nach Helbing[4]) 3,84 bis 5% ätherisches Öl vom spez. Gewicht 0,840.

Es ist farblos und hat einen angenehmen, nachhaltigen, an eine Mischung von Geranium- und Bergamottöl erinnernden Geruch.

533. Öl von Xanthoxylum ochroxylum.

Nach einer Mitteilung von M. Leprince[5]) läßt sich aus der Rinde der in Venezuela „*Bosuga blanca*" genannten Rutacee *Xanthoxylum ochroxylum* DC. durch Behandlung mit Petroläther in einer Ausbeute von 6% ein Öl gewinnen von der Dichte 0,945 (15°). Es besitzt einen brennend scharfen, adstringierenden Geschmack und frischen Geruch. Es läßt sich nicht bei gewöhnlichem Druck destillieren und ist nur zu einem geringen Teil verseifbar. Wahrscheinlich ist das Produkt ein Gemisch von fettem und ätherischem Öl.

[1]) Pharmaceutical Journ. I. 17 (1857), 19. — Liebigs Annalen **104** (1857), 236.

[2]) Hanbury, Science Papers p. 229. — E. M. Holmes, Perfum. Record **3** (1912), 37.

[3]) Als Stammpflanze dieses Öls war ursprünglich *Evodia fraxinifolia* genannt worden.

[4]) Jahresb. f. Pharm. **1887**, 157 und **1888**, 128.

[5]) Bull. Sciences pharmacol. **18** (1911), 343.

534. Wartaraöl.

Als Wartara-[1])seeds bezeichnet man in Indien die Früchte von *Xanthoxylum acanthopodium* DC. und *X. alatum* Roxb.

Die Droge wird nach „Pharmacographia Indica" von Dymock, Warden und Hooper, Bd. 1, S. 257, im Morgenlande schon seit langer Zeit als Gewürz und Heilmittel angewandt. Die Carpelle der genannten Früchte werden von Sanskrit-Schriftstellern mit dem Namen *„Tumburu"*, was Coriander bedeutet, belegt. Die Araber scheinen die Früchte zuerst aus Nord-Indien bekommen zu haben. Ibn Sina beschreibt sie als eine, *Fághireh* (offenmäulig) genannte Beere von der Größe einer Wicke, die einen schwarzen, dem Hanfsamen ähnlichen Samen enthält. Háji Zein el Attar gibt 1368 eine ähnliche Beschreibung von *Fághireh* und erwähnt, daß die Perser die Früchte *Kabábeh-i-kusháděh,* d. h. offenmäulige Cubeben, nennen.

Schimmel & Co.[2]) erhielten bei der Destillation der Früchte von *X. acanthopodium* DC. annähernd 2% eines deutlich nach Coriander riechenden Öls. $d_{15°}$ 0,871 bis 0,874; $\alpha_D + 5°30'$ bis $+6°31'$; V. Z. 27,1. Es löste sich in 1 Vol. 80%igen Alkohols klar auf. Bei der Destillation im Vakuum wurden unter 14 mm Druck 6 von 65 bis 130° siedende Fraktionen erhalten.

Fraktion 1 siedete bei Atmosphärendruck von 175 bis 176° und gab mit Brom in guter Ausbeute ein bei 125° schmelzendes Tetrabromid; sie bestand also aus fast reinem Dipenten.

Aus den Fraktionen 3 bis 5 wurde eine Flüssigkeit von den Eigenschaften des d-Linalools erhalten. Ihr spez. Gewicht betrug 0,868, der Drehungswinkel $+14°20'$, der Sdp. 78° (14 mm). Die Identität des Körpers mit Linalool wurde durch seine Umwandlung in Citral und l-Terpineol bewiesen. Das bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch erhaltene Citral gab die charakteristische Naphthocinchoninsäure vom Smp. 197 bis 200°. Beim Behandeln mit Ameisensäure entstand l-Terpineol vom Smp. 35° (Phenylurethan, Smp. 113°).

Die höchstsiedenden Ölanteile erstarren zuweilen zu langen

[1]) Die Bezeichnung Wartara ist vielleicht aus Fagara entstanden. Die Gattung *Fagara* ist der Gattung *Xanthoxylum* so nahe verwandt, daß sie von einigen Botanikern als eine einzige Gattung angesehen wird.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1900**, 50 u. Oktober **1911**, 42.

Nadeln[1]), die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 36° schmelzen, bei 256° (745 mm) sieden und, wie aus der Elementaranalyse des Silbersalzes der daraus abgeschiedenen Zimtsäure hervorgeht, aus Zimtsäuremethylester bestehen.

535. Öl von Xanthoxylum alatum.

Herkunft und Eigenschaften. Unter dem Namen „Chinese Wild Pepper" werden mitunter auf dem Londoner Markt die Früchte von *Xanthoxylum alatum* Roxb. angeboten, einem zu den Rutaceen gehörigen Strauch, der in den Gebirgen des nördlichen Bengalen, sowie in China vorkommt.

Schimmel & Co.[2]) erhielten aus den Früchten bei der Destillation 3,7 % eines citronengelben Öls von eigenartigem, an Wasserfenchelöl erinnerndem Geruch. Bei weiterer Destillation wurden noch 0,9 % einer kristallinischen Substanz erhalten. Der Versuch, diese in dem angegebenen Verhältnis in dem Öl zu lösen, mußte wieder aufgegeben werden, da sich die festen Anteile schon bei einer Temperatur von 25 bis 30° größtenteils wieder ausschieden. Es wurden daher die Eigenschaften des Öls und der festen Substanz getrennt bestimmt.

Das Öl verhielt sich folgendermaßen: $d_{15°}$ 0,8653, α_D — 23° 35', $n_{D20°}$ 1,48131, S. Z. 0,9, E. Z. 10,3, E. Z. nach Actlg. 33,6, löslich in 2,6 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Der bei der Destillation erhaltene feste Bestandteil bildete nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol farb- und geruchlose, optisch inaktive Nadeln oder Blättchen vom Smp. 83°. Sie sind äußerst leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton, etwas weniger leicht in Benzol, Alkohol und Petroläther.

Umney[3]) ermittelte bei einem Destillat d 0,889, α_D — 23°.

Zusammensetzung. F. W. Semmler und E. Schoßberger[4]) fanden in dem oben angeführten Schimmelschen Öl ein Terpen (Sdp. 50 bis 60° bei 9 mm; $d_{20°}$ 0,840; α_D — 26°; n_D 1,47457), das sie als Xanthoxylen bezeichnen, von dem sie vermuteten, daß es mit l-Sabinen identisch sei (siehe auch Öl von *Xanthoxylum*

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 62.

[2]) Ebenda Oktober 1910, 137.

[3]) Perfum. Record 3 (1912), 37.

[4]) Berl. Berichte 44 (1911), 2885.

budrunga). Es liefert ein Monohydrochlorid vom Sdp. 83 bis 87° (10 mm), $d_{20°}$ 0,959, $\alpha_D - 11°$, n_D 1,4824, aus dem durch Reduktion mit Natrium und Alkohol ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ entsteht, von den Konstanten: Sdp. 52 bis 58° (9 mm), $d_{20°}$ 0,8275, $\alpha_D - 17°$, n_D 1,4582. Das Xanthoxylen bildet bei der Ozonisierung ein Keton, dessen Semicarbazon bei 123° schmilzt, während der Schmelzpunkt des Sabinenketonsemicarbazons 141° beträgt.

Der oben erwähnte feste Körper ist nach Semmler und Schoßberger Phloracetophenondimethyläther[1]), $C_{10}H_{12}O_4$, dessen Monobromprodukt $C_{10}H_{11}BrO_4$ bei 187°, dessen Acetylderivat bei 107° und dessen Methylderivat bei 103° schmilzt.

Ein weiterer Bestandteil des Öls ist ein Aldehyd, dessen Semicarbazon bei 210 bis 211° schmilzt, und der danach als Cuminaldehyd[2]) anzusprechen sein dürfte.

Von J. Stenhouse[3]) ist ein Öl beschrieben und untersucht worden, als dessen Stammpflanze *Xanthoxylum piperitum* DC. angegeben war. Wie später Hanbury festgestellt hat, rührte es von *X. alatum* her. Stenhouse hatte in ihm ein bei 162° siedendes Terpen, Xanthoxylen, und einen kristallinischen Körper $C_{10}H_{12}O_4$ vom Smp. 80° gefunden, den er Xanthoxylin nannte, ein Befund, der mit dem später von Semmler und Schoßberger erhaltenen gut übereinstimmt.

Ganz anders zusammengesetzt war ein Öl, das J. L. Simonsen und M. G. Rau[4]) aus den Samen (? Früchten) von *Xanthoxylum alatum* Roxb. gewonnen hatten. Es enthielt über 85% l-α-Phellandren, eine kleine Menge Linalool und ein nicht identifiziertes Sesquiterpen[5]). Demnach war das Öl nicht identisch mit dem von Schimmel & Co. als Öl von *Xanthoxylum alatum* beschriebenen und von Semmler und Schoßberger untersuchten Produkt. Vielmehr stammte letzteres nach Ansicht von Simonsen und Rau wahrscheinlich von den Samen (? Früchten) von *Xanthoxylum budrunga* Wall. (Siehe dieses.)

[1]) Dieselbe Verbindung ist früher von R. Jonas im Öl von *Blumea balsamifera* aufgefunden worden. Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 152.

[2]) Siehe Bd. I, S. 526.

[3]) Siehe unter „Japanisches Pfefferöl", S. 914.

[4]) Indian Forest Rec. 9 (1922), 111; Journ. Soc. chem. Ind. 42 (1923), A. 29.

[5]) Genauere Angaben fehlen im Referat.

536. Öl von Xanthoxylum budrunga.

J. L. Simonsen und M. G. Rau[1]) glauben, daß das Öl der Samen (Früchte ?) der in Indien wachsenden Rutacee *Xanthoxylum budrunga* Wall. wahrscheinlich identisch ist mit dem von Semmler und Schoßberger untersuchten sogenannten Öl von *Xanthoxylum alatum* wie bereits bei diesem Öl ausgeführt wurde. Das von Semmler gefundene, als Xanthoxylen bezeichnete Terpen ist nach den Autoren tatsächlich l-Sabinen. Außerdem wurden von Simonsen und Rau kleine Mengen von Terpinen und einem nicht näher identifizierten Alkohol in dem Öle gefunden. Phloroacetophenondimethyläther konnten die Autoren in dem Öl nicht nachweisen.

537. Öl von Xanthoxylum rhetsa.

Aus den getrockneten Carpellen (Fruchtblättern) von *Xanthoxylum rhetsa* DC. aus Maisur gewannen B. S. Rao, J. J. Sudborough und H. E. Watson[2]) durch Wasserdampfdestillation 5,8 % eines ätherischen Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8562, $\alpha_{D25°}$ — 32,6°, $n_{D25°}$ 1,4663, S. Z. 1,2, V. Z. 5,9, V. Z. nach Actlg. 49,3. Fraktionen bei 7 mm Druck: 48 bis 52° 72,3 %, 52 bis 54° 16 %, 54 bis 90° 5,0 %, Rückstand 5,5 %. Ungefähr 90 % des Öls bestanden aus Terpenen, und zwar bildete Sabinen (Sabinensäure, Smp. 55 bis 57°) den Hauptbestandteil.

Das Öl ähnelte sehr dem von Simonsen und Rau aus den Früchten von *Xanthoxylum budrunga* Wall. gewonnenen Öle. Demnach gewinnt die bereits von Hooker ausgesprochene Vermutung, daß *rhetsa* und *budrunga* keine verschiedenen Arten sind, an Wahrscheinlichkeit.

Die von Rao, Sudborough und Watson verarbeiteten getrockneten Früchte bestanden zu etwa gleichen Teilen aus Carpellen und Samen. Letztere enthielten kein ätherisches, sondern nur fettes Öl[3]).

---

[1]) Siehe Anm. 4 auf S. 917.

[2]) Journ. Indian Inst. of Science 8 A. (1925), 174.

[3]) Demzufolge dürften die von Simonsen und Rau destillierten *Xanthoxylum*-Öle nicht aus den Samen (wie angegeben), sondern von den ganzen Früchten stammen.

538. Öl von Xanthoxylum Aubertia.

Herkunft und Eigenschaften. *Xanthoxylum Aubertia* DC. (*Fagara Aubertia* DC., *Evodia Aubertia* Cordem.) ist auf Réunion unter dem Namen „Catafaille blanc" bekannt und wird dort als sehr wirksames Wundmittel geschätzt, außerdem aber auch noch als Diaphoreticum und als Blutreinigungsmittel angewandt.

Das Öl (es war nicht festzustellen, aus welchem Pflanzenteil es gewonnen war) hat, wie an 2 Mustern bestimmt wurde, nach Schimmel & Co.[1]) folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,9052 bis 0,9708, $\alpha_D - 19° 20'$ bis $-62° 10'$, S. Z. 1,1 bis 1,3, E. Z. 7,3 bis 8,7, E. Z. nach Actlg. 33 bis 51. Die Löslichkeit in 90%igem Alkohol war bei dem einen Öl keine vollkommene, selbst mit 10 Vol. Alkohol wurde nur eine stark getrübte Lösung erhalten; in 95%igem Alkohol war das Öl zunächst klar löslich, bei Zusatz von mehr als 2 Vol. trat aber infolge von Paraffinabscheidung Opalescenz ein. Das zweite Öl löste sich in jedem Verhältnis in 90%igem Alkohol; bei starker Verdünnung (1:10) wurde schwaches Opalisieren beobachtet. In 10 Vol. 80%igen Alkohols war es nicht klar löslich. Der Geruch des Öls erinnert an Petersilienwurzel oder frisch geschabte Möhren.

Zusammensetzung. F. W. Semmler und E. Schoßberger[2]) fanden in dem Öl ein aliphatisches, mit Ocimen oder Alloocimen verwandtes Terpen von den Eigenschaften: $d_{20°}$ 0,8248, $\alpha_D + 30°$, n_D 1,49775. Die höher siedenden Anteile des Öls enthielten ein noch unbekanntes, monocyclisches Sesquiterpen, das von den Autoren Evoden genannt wurde (Sdp. 119 bis 123° bei 9 mm; $d_{20°}$ 0,8781; $\alpha_D - 58°$; n_D 1,49900). Ferner wiesen Semmler und Schoßberger in dem Öl etwa 40 bis 60% Methyleugenol nach, das sie durch sein Oxydationsprodukt, die Veratrumsäure (Smp. 180 bis 181°), kennzeichneten. Die höchstsiedenden Anteile enthielten Phloracetophenondimethyläther, denselben Körper, der auch in dem Öl von *Xanthoxylum alatum*[3]) nachgewiesen worden ist.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 113.

[2]) Berl. Berichte 44 (1911), 2885.

[3]) Siehe dieses, S. 916.

539. Öl von Xanthoxylum Peckoltianum.

Die Blätter von *Xanthoxylum Peckoltianum* (*Fagara Peckoltiana* Engl.) geben bei der Destillation 0,068 bis 0,079 % rautenähnlich riechendes Öl. d 0,894[1]).

540. Öl von Xanthoxylum ailanthoides.

Xanthoxylum ailanthoides Sieb. et Zucc. (jap. „*Karasu-Zansho*") ist im südlichen Japan einheimisch und wächst wild in Suruga in Idzu, auf der Insel Oshima in Idzu und auf den Liukiu- und Ogasawara-Inseln. In Ogasawara wird die Pflanze *Ako* genannt.

Die Öle von Blättern in verschiedenen Reifestadien sind von Y. Shinosaki[2]) dargestellt und untersucht worden.

ÖL AUS ALTEN BLÄTTERN (*Dschukuyo*-Öl). Ausbeute 0,5 %. Geruch und Geschmack angenehm, etwas stechend. d_{15° 0,8437, $\alpha_D + 6{,}35^\circ$ [3]), n_{D20° 1,4474, S. Z. 0,94, V. Z. 2,81, V. Z. nach Actlg. 20,53, Erstp. + 3°. Es siedete von 200 bis 240° und bestand in der Hauptsache aus Methyl-n-nonylketon, das durch Natriumbisulfitlösung abgeschieden wurde. (Sdp. um 232°; d_{15° 0,8302; Erstp. + 10°; Semicarbazon, Smp. 123°). Außerdem schien auch Methyl-n-heptylketon zugegen zu sein.

ÖL AUS HALBALTEN BLÄTTERN (*Han-dschukuyo-yu*). d_{15° 0,8385, $\alpha_D + 5{,}75^\circ$ [3]), n_{D20° 1,4408, V. Z. 4,21, V. Z. nach Actlg. 14,96, Erstp. + 2,5°.

ÖL AUS FRISCHEN BLÄTTERN (*Shinga-yu*). d_{15° 0,8390, $\alpha_D + 6{,}63^\circ$ [3]), n_{D20° 1,4440, S. Z. 0,4, V. Z. 1,83, V. Z. nach Actlg. 1,68, Erstp. 0°.

Außer den genannten Ketonen enthalten die Öle geringe Mengen Terpene und etwa 1,5 % Phenole.

541. Öl der Blätter von Xanthoxylum Bungei.

Aus den frischen Blättern von *Xanthoxylum Bungei* (Suchum-Gebiet) gewannen B. N. Rutowski, I. W. Wino-

---

1) Th. Peckolt, Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 9 (1899), 340.

2) J. Chem. Ind. Tokyo 18 (1915), 1077; Journ. Soc. chem. Industry 34 (1915), 1270: Bericht des Industrie-Laboratoriums (Kogyo Schikenjio) Tokyo, März 1916. Yakugaku Zaschi 1906, 1905; Bericht von Schimmel & Co. 1920, 65.

3) Nicht linksdrehend, wie in dem Referat des Journ. Soc. chem. Industry angegeben.

gradowa und W. M. Koslow[1]) durch Wasserdampfdestillation 0,095% ätherisches Öl mit folgenden Konstanten: $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,8745, α_D — 10,79°, n_{D20° 1,4684, S. Z. 1,13, E. Z. 6,7, E. Z. nach Actlg. 30,6.

542. Öl von Xanthoxylum ovalifolium.

Durch Dampfdestillation der Samen (? Früchte) der in Indien weitverbreiteten Rutacee *Xanthoxylum ovalifolium* Wight wurden nach den Indian Forest Records[2]) etwa 0,3% eines gelblichbraunen angenehm riechenden Öls gewonnen. Es enthielt in der Hauptsache Myrcen und Safrol, in geringen Mengen wahrscheinlich l-Phellandren, ferner einen Sesquiterpenalkohol, ein flüssiges Phenol, Butter- oder Isobutter- und Valerian- oder Isovaleriansäure in Esterform und Palmitinsäure[3]).

543. Öl von Xanthoxylum capense.

Nach einer Mitteilung von G. E. Oliver, in East London (Südafrika), enthalten die Früchte von *Xanthoxylum capense* Harvey ein ätherisches Öl von Lemongrasölcharakter. Die Pflanze findet sich in der Gegend von East London in Menge.

544. Öl von Fagara xanthoxyloides.

ÖL DER FRÜCHTE. Die Fruchtschalen von *Fagara xanthoxyloides* Lam. (*Xanthoxylum senegalense* DC.)[4]) geben bei der Destillation mit Wasserdampf 0,37 bis 2,4% ätherisches Öl[5]) von bräunlicher Farbe und schwach saurer Reaktion, d_{15° 0,9229; $[\alpha]_{D15^\circ}$ — 1,20°; S. Z. 2,19; E. Z. 58,51.

Durch Behandeln des Öls mit Natriumbisulfit wurde Methyl-n-nonylketon (Oxim, Smp. 45 bis 46°; Semicarbazon, Smp. 120 bis 121°) isoliert, dem wahrscheinlich Decylaldehyd beigemengt war.

Von Säuren enthält das Öl n-Caprinsäure, sowohl in freiem wie in gebundenem Zustand (Smp. des Amids 98°). In

[1]) Arbeiten aus dem Wissensch. Chem.-Pharmazeut. Institut, Moskau **1925**, Heft 11, S. 117.

[2]) Indian Forest Records **12** (1924). Nach Chemist and Druggist **102** (1925), 457.

[3]) Ausführlichere Angaben fehlen.

[4]) Die Wurzelrinde sowie auch die Früchte werden von den Eingeborenen Togos medizinisch verwendet.

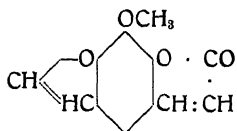
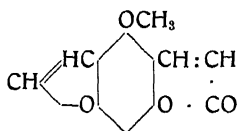
[5]) H. Prieß, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **21** (1911), 227.

der Verseifungslauge befand sich außerdem Essigsäure sowie eine feste Säure, die nicht näher untersucht wurde.

Von weiteren Bestandteilen wurden Dipenten (Smp. des Tetrabromids 124 bis 125°), Linalool (Smp. der Citryl-β-naphthocinchoninsäure 198 bis 199°) sowie ein Sesquiterpen von den Eigenschaften: Sdp. 170 bis 180° (14 mm), d_{14° 0,9214, $[\alpha]_D + 4° 16'$ nachgewiesen. Ein Chlorhydrat dieses Sesquiterpens wurde nicht erhalten.

Durch Behandlung des Öls mit Kalilauge wurde ein Körper vom Smp. 143 bis 144°, das Lacton Xanthotoxin, isoliert. Diese Verbindung läßt sich in größerer Menge durch Ausziehen der Fruchtschalen mit Alkohol gewinnen. Die Nitroverbindung des Xanthotoxins ($C_{12}H_7O_4NO_2$) schmilzt bei 230°, die aus Xylol umkristallisierte Dibromverbindung bei 164°. Durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Xanthotoxins mit Kalilauge bildet sich unter Gelbfärbung ein wasserlösliches Salz.

Die Konstitution dieses Körpers ist von H. Thoms[1]) ermittelt worden. Er stellte durch Behandlung des Xanthotoxins in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid Methylxanthotoxinsäure (Smp. 114 bis 117°) und Methylxanthotoxinsäuremethylester (Smp. 44°) dar. Bei der Kalischmelze bildete sich eine Pyrogallolcarbonsäure, woraus hervorgeht, daß das Xanthotoxin ein Pyrogallolderivat ist.

Außer dem Xanthotoxin kommt in dem alkoholischen Extrakt ein zweites Lacton vor, das Bergapten[2]), das isomer mit Xanthotoxin ist und sich vom Phloroglucin ableitet.

```
            OCH3                               OCH3
         /\                                 /\
     ---O/  \O · CO                    //HC/  \CH:CH
CH<     |    |   ·                CH<     |    |   ·
    \\HC\  /CH:CH                     \--O\  /O · CO
         \/                                 \/
      Xanthotoxin                        Bergapten
```

Beide Körper sind Fischgifte, doch ist die narkotische Wirkung des Xanthotoxins bedeutend größer als die des Bergaptens.

In botanischer Beziehung ist das Vorkommen von Xanthotoxin und Bergapten in *Fagara xanthoxyloides* und von Bergapten in den Früchten von *Citrus bergamia*, der Stammpflanze des Bergamottöls, bemerkenswert, denn

[1]) Berl. Berichte **44** (1911), 3325; **45** (1912), 3705.

[2]) Vgl. Pomeranz, Monatsh. f. Chem. **12** (1891), 379.

die beiden Pflanzen sind nahe verwandt, sie gehören zu Unterabteilungen derselben Pflanzenfamilie: *Rutaceae-Xanthoxyleae* und *Rutaceae-Aurantoideae*. Bergapten enthalten auch die Früchte von *Ruta graveolens* und Xanthotoxin die von *R. chalepensis*. (W. Brandt, Zur Anatomie und Chemie der *Ruta graveolens*. Inaug.-Dissert. Berlin 1915.)

ÖL DER WURZELRINDE. Das aus der Wurzelrinde gewonnene Öl enthält nach H. Thoms[1]) einen festen Bestandteil, der sich beim Stehen abscheidet.

Dieser Körper, der von H. Thoms und F. Thümen[2]) auch durch Extraktion der Wurzelrinde mit Benzol isoliert worden ist, ist das Fagaramid vom Smp. 119 bis 120°, das als das Isobutylamid der Piperonylacrylsäure identifiziert wurde. Synthetisch stellten sie den Körper aus Piperonylacrylsäurechlorid und Isobutylamin in ätherischer Lösung dar.

545. Öl von Fagara octandra.

Das aus dem Holz des in Mexiko wachsenden Baumes *Fagara octandra* L. gewonnene Öl[3]) ist von hellgelber Farbe und linaloolartigem Geruch; d_{15° 0,922; $\alpha_D + 2° 30'$; E. Z. 6,09; löslich in 0,5 Vol. 90%igen Alkohols, bei Zusatz von mehr als 1,5 Vol. Alkohol tritt Trübung ein.

546. Fagaraöl, philippinisches.

Eine unbekannte, in den Nordprovinzen der Philippinen vorkommende *Fagara*-Art gab, wie Bacon[4]) mitteilt, bei der Destillation ihrer Blätter geringe Mengen eines Öls, das Limonen und wahrscheinlich außerdem ein Limonenderivat enthielt. Letzteres ließ sich auch aus Limonen durch Behandlung mit verdünnter, alkalischer Kupfersulfatlösung darstellen. Die Verbindung, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist, gab mit Phenylhydrazin einen kristallinischen Körper[5]).

[1]) Chem.-Ztg. **34** (1910), 1279.

[2]) Berl. Berichte **44** (1911), 3717.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 83.

[4]) Philippine Journ. of Sc. **4** (1909), A, 93ff.

[5]) Auch andre *Fagara*-Arten, z. B. *Fagara naranjillo* (Griseb.) Engl. und *F. nitida* (St. Hill.) Engl. enthalten (letztere in den Blättern) ätherisches Öl (Dragendorff, Die Heilpflanzen. Stuttgart 1898, S. 350).

547. Öl von Evodia simplex.

Das Öl der auf Réunion einheimischen *Evodia simplex* Cordem. wurde der Firma Schimmel & Co.[1]) vom Syndicat du Géranium Bourbon übersandt. Von welchem Pflanzenteil es destilliert wurde, ist unbekannt. $d_{15°}$ 0,9737; α_D — 13° 4′; S. Z. 2,1; E. Z. 16,4; E. Z. nach Actlg. 63,3. Das Öl löste sich in 0,9 Vol. 80%igen Alkohols unter geringer Paraffinabscheidung, war aber in 10 Vol. 70%igen Alkohols nicht vollständig löslich. Nachdem festgestellt worden war, daß bis etwa 190° (gew. Druck) nichts überdestillierte, wurde das Öl im Vakuum (3 mm) fraktioniert, wobei es zwischen 90 und 140° siedete. Der bei nochmaliger Destillation von 97 bis 100° (2,5 mm) übergehende Anteil ($d_{15°}$ 1,006; α_D — 4°) bestand aus Eugenolmethyläther. Die Oxydation mit Permanganat gab Veratrumsäure, farblose, dünne Nädelchen, die bei 177,5° schmolzen.

Aus der letzten Fraktion des Öls kristallisierte ein Paraffin vom Smp. 80 bis 81° aus.

548. Öl von Evodia hortensis.

Die Usiblätter aus Samoa von *Evodia hortensis* Forst., deren Aufguß bei den Eingeborenen als Mittel gegen Kopfweh Verwendung findet, geben bei der Dampfdestillation 0,09% eines hellbraunen, chinonartig riechenden ätherischen Öls[2]). Seine Konstanten sind: $d_{15°}$ 0,9450, α_D — 10°, $n_{D20°}$ 1,49685, löslich in 2 Vol. 90%igen Alkohols u. m., nicht löslich in 20 Vol. 80%igen Alkohols.

549. Öl von Evodia rutaecarpa.

Aus dem flüchtigen Öl der Früchte von *Evodia rutaecarpa* Hook. et Thoms. haben Asahina und Kashiwuki[3]) ein Terpen isoliert, das von den bisher bekannten Terpenen abweicht, und das sie Evoden nennen. Bei der Reduktion mit Hilfe von Platin-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 83.

[2]) Ebenda Oktober **1908**, 146.

[3]) Journ. pharm. Soc. of Japan; Pharm. Weekblad **1916**, 181. Nach Apotheker-Ztg. **31** (1916), 115 und Perfum. Record **7** (1916), 13.

schwarz liefert es Dimethyloctan, woraus seine Verwandtschaft mit Myrcen hervorgeht; es bildet ein Dihydroprodukt, dessen Tetrabromid flüssig bleibt, während das Tetrabromid des Dihydromyrcens bei 88° schmilzt. Das Evoden siedet bei 67° (20 mm); d 0,799; n 1,4843.

Außerdem isolierten die Autoren aus den Früchten einen kristallinischen Stoff vom Smp. 278°, das Evodiamin, das beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge in eine Base $C_{11}H_{10}N_2$ und Methylanthranilsäure zerfällt.

Die Benennung Evoden für das neue Terpen ist unzulässig, denn schon 1911 haben Semmler und Schoßberger[1]) ein neues Sesquiterpen, das sie aus dem Öl von *Xanthoxylum (Evodia) Aubertia* isoliert hatten, Evoden genannt.

550. Öl von Pelea madagascarica.

Schimmel & Co.[2]) erhielten von Prof. Heckel in Marseille eine kleine Menge anisartig riechender Früchte, die aus Madagaskar stammten, und als deren wahrscheinliche Stammpflanze er die zu den Rutaceen gehörige *Pelea madagascarica* Baill.[3]) angab. Es wurden daraus 4,05 % eines gelben ätherischen Öls gewonnen, dessen Geruch im Gegensatz zu dem ziemlich kräftigen Anisaroma der Früchte weniger an Anethol als vielmehr an Anisaldehyd erinnerte. Dieser Befund wurde durch die weitere Untersuchung bestätigt, denn selbst beim Einstellen in ein Kältegemisch kristallisierte auch nach dem Impfen mit einem Anetholkriställchen nur wenig Anethol aus, während das Öl mit Natriumbisulfit lebhaft reagierte. Aus der Bisulfitverbindung wurde anscheinend in der Hauptsache Anisaldehyd abgeschieden, doch ist nicht ausgeschlossen, daß daneben noch andre Aldehyde vorhanden sind. Zum direkten Nachweis eines Bestandteils war das Muster zu klein, denn es standen nur wenige Gramm davon zur Verfügung. Die Konstanten waren: $d_{15°}$ 0,9553, $\alpha_D + 32° 22'$, $n_{D20°}$ 1,51469, löslich in etwa 4 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols.

---

[1]) s. Bd. I, S. 376.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1911**, 124.

[3]) Vgl. hierzu auch E. Heckel, Sur une plante nouvelle à essence anisée (Compt. rend. **152** [1911], 565). Infolge eines Druckfehlers ist in dieser Veröffentlichung das spez. Gewicht des Öls mit 0,953 angegeben.

551. Rautenöl.

Oleum Rutae. — Essence de Rue. — Oil of Rue.

Herkunft. Das Rautenöl des Handels wird von verschiedenen Arten der Gattung *Ruta* gewonnen. In Frankreich wird nach A. Birckenstock[1]) und nach H. Carette[2]) die Gartenraute, *Ruta graveolens* L. zur Destillation benutzt. Die Ausbeute (aus frischem Kraut) beträgt etwa 0,06 %.

Das spanische Öl wird nach W. H. Simmons[3]) in der Hauptsache von *Ruta montana* L., nach D. B. Dorronsoro[4]) zum Teil aber auch von *R. bracteosa* L. und *R. graveolens* L. (siehe unter Eigenschaften) gewonnen.

In Algerien werden zwei wesentlich voneinander verschiedene Sorten Rautenöl hergestellt. Das eine, das als Sommerrautenöl bezeichnet wird, hat als Stammpflanze *Ruta montana* L.[5]). Das andre, Winterrautenöl genannt, wird aus dem Kraut von *Ruta bracteosa* L. destilliert. Eine als „rue de Corse" bezeichnete Rautenpflanze war nach Carette gleichfalls *R. bracteosa,* und nicht, wie man vermuten könnte, *R. corsica.*

Für den Handel kommen in Betracht das französische, spanische und algerische Öl. In Deutschland ist Rautenöl nur hin und wieder einmal hergestellt worden. H. Haensel[6]) erhielt aus dem trocknen Kraut der Gartenraute (*Ruta graveolens* L.; *R. hortensis* Mill.) 0,135 % eines Öls, das nicht identisch war

[1]) Moniteur scientifique Quesneville 1906, 352. — Die Ansicht Birckenstocks, daß das algerische Rautenöl ebenfalls von *Ruta graveolens* herrühre, und daß der Unterschied in der Zusammensetzung dieser Öle nur darauf zurückzuführen sei, daß sie in verschiedenen Vegetationsperioden destilliert werden, ist unrichtig. Die Destillation findet zwar zu verschiedenen Zeiten statt und liefert auch verschiedene Öle, die Unterschiede hängen aber mit der botanischen Herkunft der Pflanzen zusammen.

[2]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. **24** (1906), 58.

[3]) Perfum. Record **14** (1923), 236.

[4]) Memorias de la Real Academia de Ciencias exactas, fisicas y naturales de Madrid **29**, 1919.

[5]) Vgl. F. Jadin, Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1911**, 11. An dieser Stelle findet sich eine vollständige, mit Abbildungen versehene botanische Beschreibung der verschiedenen, für die Öldestillation in Betracht kommenden *Ruta*-Arten. — Über die Anatomie und Chemie der Gartenraute handelt die Inaug.-Dissert. von W. Brandt, Berlin 1915.

[6]) Pharm. Ztg. **51** (1906), 323, 1026.

mit dem gewöhnlichen Rautenöl. Schimmel & Co. destillierten trocknes Smyrnaer Kraut (Ausbeute 0,7 %); das erhaltene Öl erstarrte zwischen —7 und —8° und war demnach reich an Methylheptylketon.

Aus frischem, blühendem Kraute der Gartenraute erzielten Schimmel & Co.[1]) eine Ausbeute von 0,057 bis 0,086 % (siehe unter Eigenschaften). Aus den ausgedroschenen Abfällen von *R. graveolens* erhielt B. Pater[2]) 0,6 % Öl.

Eigenschaften. Rautenöl ist eine farblose bis gelbe, meistens fluorescierende Flüssigkeit von sehr intensivem, anhaftendem, nur in starker Verdünnung angenehmem Rautengeruch. Seine Eigenschaften sind je nach der botanischen Herkunft oder dem Vegetationszustand der Pflanze verschieden. Allen Ölen gemeinsam ist die geringe Dichte, die niedriger ist als die der meisten ätherischen Öle. Verschieden ist bei den einzelnen Ölen der Erstarrungspunkt. Während französisches und spanisches Öl, und zum Teil auch das algerische, zwischen +6 und +10,5° erstarren, wird ein andrer Teil des algerischen aus den noch zu erörternden Gründen selbst bei —15° noch nicht fest.

	Französisches Öl	Spanisches Öl	Algerisches Öl	
			R. montana (Sommeröl)	*R. bracteosa* (Winteröl)
$d_{15°}$	0,8325 bis 0,8437	0,8319 bis 0,8470	0,8351 bis 0,8383	0,8373 bis 0,8455
α_D	—0° 40′ bis +2° 10′	—1° bis +2°	+0° bis +1° 35′	—1° 14′ bis —5°
$n_{D20°}$	1,430 bis 1,437	1,430 bis 1,434	1,430 bis 1,434	um 1,430
Erstp.	+5,8° bis +10,5° meist über 7°	+1° bis +10,3° meist über 8°	+7,3° bis +10,4°	unter 0°
Löslichkeit in 70 %ig. Alk.	1,5 bis 3 Vol., vereinz. unter Paraffinabscheidung	2 bis 4 Vol.	2 bis 3 Vol., vereinz. unter Paraffinabscheidung	2 bis 3 Vol., vereinz. unter Paraffinabscheidung

Ein in Guerrevieille (Südfrankreich) destilliertes Öl verhielt sich etwas abweichend. $d_{15°}$ 0,8378; $\alpha_D \pm 0$; $n_{D20°}$ 1,43168; löslich in 2,5 Vol. 70 %igen Alkohols u. m. unter sehr starker Paraffinabscheidung; es erstarrte erst bei —5°, schied aber schon bei +10° Paraffinkristalle ab.

Die folgenden von Dorronsoro[3]) untersuchten spanischen Rautenöle stammten teils von *Ruta montana* L. (das Öl aus Malaga sicher, die Öle aus

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1920**, 49.

[2]) Heil- u. Gewürzpfl. **7** (1924/25), 141.

[3]) S. Anm. 4 auf S. 926.

Cordoba und Sevilla wahrscheinlich), teils von *Ruta bracteosa* L. oder *Ruta graveolens* L. (das Öl aus Carcagente).

Spanische Rautenöle

	Carcagente	Cordoba	Sevilla	Malaga
$d_{15°}$	0,8339	0,8329	0,8350	0,8364
$\alpha_{D8°}$	$+0°24'$	$+0°2'$	$+0°52'$	$+0°44'$
$n_{D15°}$	1,4320	1,4328	1,4333	1,4318
Erstp.	bei $+3°$ beginnend, bei $-10°$ noch unvollständig	bei $+13°$ beginnend	$+8°$ bis $+10°$	$+10°$ bis $+11°$
Löslichkeit in 70 %ig. Alk.	1:2,5	1:2,5	1:25 (?)	1:2,5
S. Z.	4,4	1,8	2,25	1,3
E. Z.	3,87	4,65	5,60	8,50
Ketone (Hydroxylaminmethode) berechnet auf				
Methylheptylketon . . .	—	—	81,1 %	72 %
Methylnonylketon . . .	—	—	97,1 %	86,4 %
E. Z nach Actlg. . . .	24,04	10,86	18,02	—

Das aus Cordoba stammende Öl zeigte im Ladenburgschen Kolben bei 710 mm folgendes Verhalten: 195 bis 210°, 7,58 %; 210 bis 215°, 16,60 %; 215 bis 220°, 21,72 %; 220 bis 225°, 21,55 %; 225 bis 230°, 23,13 %; 230 bis 240°, 7,24 %; Rückstand 2,18 %. Die ersten drei Fraktionen (Methylheptylketon und Methylnonylketon) wurden bei 0° nicht fest, die zweiten und dritten hatten eine starke blaue Fluorescenz (Methylanthranilsäuremethylester). Die vierte und fünfte Fraktion erstarrte bei +10° und +11° und fluorescierte nicht. Aus den letzten Fraktionen wurde durch Oxydation mit Natriumhypobromit Caprylsäure (Smp. 28 bis 31°) erhalten.

Ein andres aus Cordoba stammendes Rautenöl, das sechs Fraktionen zwischen 210 und 242° lieferte, zeigte keine Fluorescenz und enthielt kein Methylheptylketon, wohl aber Methylnonylketon. Demnach können die spanischen Rautenöle auf zwei Typen zurückgeführt werden, und zwar auf Öle mit hohem Erstarrungspunkt zwischen +10° und +12°, die nicht fluorescieren, und auf fluorescierende mit niedrigerem Erstarrungspunkt.

Ein aus Algerien stammendes Rautenöl (ein Winteröl, $d_{19°}$ 0,8385, löslich in fast 3 Vol. 70 %igen Alkohols) enthielt nach G. T. Morgan und E. Holmes[1]) 70 % Methyl-n-nonylketon (Sdp. 230 bis 233° [760 mm]). Methyl-n-heptylketon war abweichend von andern algerischen Winter-Rautenölen in nennenswerten Mengen nicht vorhanden.

Vier in Miltitz aus frischem, blühendem Kraut destillierte Öle[2]) zeigten folgende Eigenschaften: $d_{15°}$ 0,8466 bis 0,8561, α_D $-0°24'$ bis ± 0, $n_{D20°}$ 1,43185 bis 1,43457, S. Z. 1,5 bis 5,4, E. Z. 71,4 bis 75,6, Erstp. $-6°$ und darunter, löslich in 3 bis 4,5 Vol. 70 %igen Alkohols, meist unter Paraffinabscheidung.

[1]) Pharmaceutical Journ. 112 (1924), 640.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. 1920, 49.

Das Öl aus der blühenden, bei Palermo gesammelten *Ruta bracteosa* hatte nach G. Pellini und V. Morani[1]) folgende Konstanten: Erstp. —3 und —9°, $d_{15°}$ 0,8346 und 0,83996, $\alpha_{D20°}$ —4,54° und $\alpha_{D28°}$ —5,36°, $n_{D26°}$ 1,4257 und 1,42994, löslich in 1,2 und 2 Vol. 70 %igen Alkohols, S. Z. 0,6 und 1,7, E. Z. 5,27 und 8,1, Estergehalt (als Methylheptylcarbinylacetat) 1,72 und 2,65 %, E. Z. nach Actlg. 23,9, freie Alkohole 4,2 %, Gesamtalkohole 6,25 %. Ausbeute an Öl 0,28 und 0,24 % (auf das trockne Kraut berechnet?).

Das oben erwähnte, aus Abfällen in Klausenburg gewonnene Öl hatte: $d_{15°}$ 0,8478, α —0,8°, n 1,4363, Erstp. +5,75°.

Zusammensetzung. Die charakteristischsten Bestandteile des Rautenöls bilden zwei Ketone, das Methyl-n-nonyl- und das Methyl-n-heptylketon (s. Bd. I, S. 547 u. 546). Das erstere ist am längsten bekannt; seine chemische Konstitution ist durch A. Giesecke[2]), sowie von E. von Gorup-Besanez und F. Grimm[3]) zu Anfang der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts erforscht worden. Das Methylheptylketon ist von H. Thoms[4]) in einem Handelsöl, wahrscheinlich französischen oder spanischen Ursprungs, entdeckt worden. Die Mengenverhältnisse dieser beiden Verbindungen wechseln bei den einzelnen Ölen sehr stark. Während das von Thoms untersuchte Öl etwa 85 % der Nonyl- und 5 % der Heptylverbindung enthielt, fanden H. von Soden und K. Henle[5]) in einem algerischen Destillat ebenfalls gegen 90 % Ketone, von denen 2/3 Methylheptyl- und 1/3 Methylnonylketon waren. J. Houben[6]) isolierte aus einem deutschen (?) Rautenöl 2,4 % des Heptyl- und 71 % des Nonylketons. Ein Öl unbestimmter (wahrscheinlich algerischer) Herkunft enthielt nach F. B. Power und H. Lees[7]) beide Ketone in ungefähr gleichen Mengen.

Da Methylnonylketon bei +12 bis +13°, das Methylheptylketon bei —15 bis —17° erstarrt, so kommt das Verhältnis, in dem die beiden Ketone in den Rautenölen enthalten sind, durch deren Erstarrungspunkt zum Ausdruck.

Von unter 190° siedenden Anteilen sind im Rautenöl nur so

[1]) Annali di chimica applicata **7** (1923), 97.

[2]) Zeitschr. f. Chemie **13** (1870), 428.

[3]) Liebigs Annalen **157** (1871), 275.

[4]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **11** (1901), 3.

[5]) Pharm. Ztg. **46** (1901), 277.

[6]) Berl. Berichte **35** (1902), 3587.

[7]) Journ. chem. Soc. **81** (1902), 1585.

geringe Mengen vorhanden, daß sie übersehen werden, wenn nicht sehr große Quantitäten des Öls zur Untersuchung herangezogen werden. Nachgewiesen wurden von Power und Lees: l-α-Pinen (Nitrolpiperidin, Smp. 119 bis 120°), Cineol (Jodolverbindung, Smp. 114 bis 115°) und l-Limonen (Tetrabromid, Smp. 103°); diese drei Körper zusammengenommen, machten noch nicht 1 % des gesamten Öls aus. Von denselben Autoren sind ferner aufgefunden worden die den beiden Ketonen entsprechenden sekundären Alkohole Methyl-n-heptylcarbinol und Methyl-n-nonylcarbinol, beide in der linksdrehenden Modifikation (siehe Bd. I, S. 420), die schon von Soden und Henle darin vermutet hatten, und die, wie C. Mannich[1]) sowie Houben[2]) gezeigt haben, durch Reduktion der Ketone gewonnen werden können. Beide Alkohole finden sich im Öl zu etwa 10 % teilweise frei und teilweise mit Essigsäure verestert[3])[4]) vor. Außer ihnen konnten Power und Lees noch die Gegenwart eines Valeriansäureesters (wahrscheinlich des Äthylalkohols) feststellen. Zu erwähnen sind von sauren Ölbestandteilen freie Fettsäuren, darunter eine bei 236 bis 238° siedende, die wahrscheinlich identisch mit Caprylsäure[2]) ist. Eine bei 156° schmelzende Säure, die sich im verseiften Öl vorfand, war Salicylsäure, sie ist im ursprünglichen Öl wohl als Salicylsäuremethylester[4]) enthalten.

Die manchmal zu beobachtende blaue Fluorescenz des Öls wird auf die Gegenwart von Methylanthranilsäuremethylester[5]) (Smp. der daraus abgeschiedenen Säure 173°, statt 178 bis 179°) zurückgeführt. Übrigens isolierten Power und Lees bei der Untersuchung ihres nicht fluorescierenden Öls eine Base von Chinolingeruch, die ebenfalls keine Fluorescenz zeigte.

Den höchstsiedenden Anteil (etwa 0,5 %) bildet eine zwischen 250 und 320° übergehende blaue Flüssigkeit[4]) (vielleicht Azulen?).

Nach der von Pellini und Morani ausgeführten Untersuchung (s. oben) waren in dem sizilianischen Öl etwa 82,33 % Methyl-n-heptylketon (Semicarbazon, Smp. 119°), 10,33 %

---

1) Berl. Berichte **35** (1902), 2144.

2) Ebenda 3587.

3) Pharm. Ztg. **46** (1901), 277.

4) Journ. chem. Soc. **81** (1902), 1585.

5) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1901**, 47.

Methyl-n-nonylketon (Semicarbazon, Smp. 122 bis 123°), vielleicht Capronsäure (Geruch), vielleicht auch Azulen, ferner organisch gebundener Schwefel (Nachweis mit Nitroprussidnatrium, mit Bleiacetat und durch den knoblauchartigen Geruch bei der Destillation des Öls) enthalten.

Prüfung. Charakteristisch für reines Rautenöl sind sein niedriges spezifisches Gewicht und seine Löslichkeit in 70%igem Alkohol.

Petroleum wird ebenso wie Terpentinöl durch seine Unlöslichkeit in 70%igem Alkohol erkannt. Terpentinöl kann man ferner durch die fraktionierte Destillation nachweisen, indem man die unter 200° siedenden Anteile für sich auffängt und auf Pinen prüft. Unter 200° gehen bei reinem Öl nicht mehr als 5% über.

Die im echten Öl enthaltene Pinenmenge ist so gering (siehe unter Zusammensetzung), daß das natürlich vorkommende Terpen sich nur dann nachweisen läßt, wenn sehr große Ölquantitäten in Arbeit genommen werden. Da durch geeignetes Zusammenmischen eines in 70%igem Alkohol löslichen Körpers mit Spiritus ein Verfälschungsmittel hergestellt werden könnte, das allen Anforderungen inbezug auf spezifisches Gewicht und Löslichkeit entspricht, so ist es ratsam, jedes Öl auf einen etwaigen Alkoholzusatz zu prüfen.

Die meisten Verfälschungsmittel können auch durch Behandeln des Öls mit Bisulfitlösung abgetrennt und weiter als solche gekennzeichnet werden.

Zur Bestimmung des Gehalts an Methylheptyl- und Methylnonylketon eignet sich die Klebersche Phenylhydrazinmethode (siehe Bd. I, S. 745)[1].

552. Diptamöl.

Dictamnus albus L. (*D. fraxinella* Pers.), der Diptam, eine in Südeuropa bis nach dem südlichen Deutschland wild vorkommende, bei uns auch in Gärten vielfach kultivierte Pflanze, ist durch einen sehr starken citronen- oder lemongrasähnlichen Geruch ausgezeichnet. Sie soll bei heißem Wetter so große Mengen ätherisches Öl in die Luft entsenden, daß man es anzünden kann. Erst in neuester Zeit hat man die Öle aus verschiedenen Teilen der Pflanze hergestellt.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 42.

Diptamblüten aus der Krim gaben nach B. N. Rutowski und I. W. Winogradowa[1]) bei der Wasserdampfdestillation 0,05 % eines stark nach Anethol riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,9006, $[\alpha]_D + 20,97^\circ$, in Benzollösung. Durch Ausfrieren wurde Anethol aus dem Öl abgeschieden und weiterhin auch Methylchavicol nachgewiesen. Dieses Ergebnis ist überraschend, da man nach dem Geruch der Pflanze auf Citral als Hauptbestandteil des Öls hätte schließen müssen.

Die blühenden oberen Pflanzenteile lieferten 0,085 % Öl. $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,9721; $\alpha_D + 1,73^\circ$; n_{D20° 1,5465; S. Z. 0,56; E. Z. 1,68; E. Z. nach Actlg. 15,60; löslich in 2,9 Vol. 90 %igen Alkohols.

Ein aus den Blättern in einer Ausbeute von 0,15 % gewonnenes Öl hatte denselben Geruch wie das Blütenöl und folgende Eigenschaften: $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,9744, $\alpha_D + 1,04^\circ$, S. Z. 1,89, E. Z. 34,15, E. Z. nach Actlg. 43,33, löslich in 3,7 Vol. 90 %igen Alkohols (nicht ganz klar) und in 12 Vol. 80 %igen Alkohols.

In der Wurzel des weißen Diptam, die H. Thoms[2]) untersuchte, fand er unter andern Stoffen ebenfalls ein eigenartig riechendes ätherisches Öl, aus dem eine bei 115,5° schmelzende Substanz isoliert werden konnte.

553. Öl von Boronia polygalifolia.

Ein in Viktoria (Australien) destilliertes Öl[3]) von *Boronia polygalifolia* Sm., einer Pflanze, die in ganz Ost- und Südaustralien verbreitet ist, hatte einen süßen, an Estragon und etwas an Raute erinnernden Geruch. d 0,839 (!); $\alpha_D + 10^\circ$.

Bei der fraktionierten Destillation des Öls gingen über: von 150 bis 170° 31 %, von 170 bis 180° 38 %, von 180 bis 190° 15 % und oberhalb 190° 16 %.

554. Öl von Boronia pinnata.

Ein von *Boronia pinnata* Smith, einer in Australien vorkommenden Rutacee, durch Wasserdampfdestillation gewonnenes

---

[1]) Arbeiten des Wissensch. Chem. Pharmazeut. Instituts, Moskau, 1924, Heft 10, S. 76.

[2]) Ber. d. deutsch. Pharm. Ges. 33 (1923), 68.

[3]) Umney, Imperial Institute Journal 2 (1896), 302. — Pharmaceutical Journ. 57 (1896), 199.

Öl[1]) hatte nach H. G. Smith[2]) folgende Eigenschaften: Farbe bernsteingelb, Geruch aromatisch wie Geranylacetat und Geraniol, $d_{15°}$ 1,0197, $\alpha + 3,8°$, $n_{D20°}$ 1,5125, V. Z. 20,2, V. Z. nach Actlg. 36,9, Gehalt an Geranylacetat 6,4 %. Außerdem enthielt das Öl freies Geraniol, Geranylbutyrat, Trimethylgallussäure und 70 % Elemicin $C_{12}H_{16}O_3$.

Durch Destillation der blühenden Zweige einer im nördlichen Distrikt von Neusüdwales gesammelten *Boronia pinnata* Smith, die von Welch genau beschrieben wird, erhielt Penfold[3]) 0,1 % eines fluorescierenden, fast farblosen Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,8917, $\alpha - 15,25°$, $n_{D20°}$ 1,4762, löslich in 1 Vol. 80 %igen Alkohols. Durch Destillation bei 10 mm Druck wurden aus 40 ccm folgende Fraktionen erhalten: 61 bis 76° (14 ccm, $\alpha - 21,4°$), 76 bis 100° (19 ccm, $\alpha - 13,75°$), 100 bis 116° (4 ccm, $\alpha - 11,95°$). Bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung gab das Öl eine bei 100° schmelzende, nicht näher identifizierte Säure. Neben Terpenen und einem Sesquiterpen enthielt das Öl eine kleine Menge eines paraffinartigen, bei 64 bis 65° schmelzenden Körpers. Die Ursache der Fluorescenz, die jedenfalls nicht durch die Anwesenheit von Anthranilsäuremethylester bedingt war, konnte bis jetzt nicht festgestellt werden.

Ein aus den Blättern gewonnenes Öl hatte die Konstanten[4]): d 0,878 bis 0,892, $\alpha - 4,7$ bis $- 15,25°$, $n_{D20°}$ 1,4762 bis 1,4825. Das Öl enthielt in der Hauptsache ein Terpen oder ein Gemisch von Terpenen.

555. Öl von Boronia thujona.

Boronia thujona sp. nov. ist ein 8 bis 12 englische Fuß hoher, kahler Strauch, der in Neusüdwales vorkommt. Eine genaue, mit Abbildungen versehene Beschreibung dieser Art gibt M. B. Welch[3]). Durch Destillation der im Süden von Neusüd-

[1]) Über den Pflanzenteil, aus dem das Öl destilliert worden war, wird in dem in Anm. 2 angeführten Referat nichts gesagt.

[2]) Proceed. Royal Soc. Victoria N. S. 1 (1919), 32. Nach Bull. Roure-Bertrand Fils April **1921**, 113.

[3]) Welch u. Penfold, Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **55** (1921), 196.

[4]) Chemist and Druggist **97** (1922), 466.

wales zu verschiedenen Zeiten gesammelten Pflanzen erhielt A. R. Penfold[1]) 0,52 bis 0,66 % Öl mit folgenden Konstanten: d_{20° 0,9121 bis 0,9152, α — 20,20 bis — 56,54° und + 13,65 bis + 13,91°, n_{D20° 1,4524 bis 1,4569, löslich in 1,5 bis 2 Vol. 70 %igen Alkohols, E. Z. 11,22 bis 19,14, E. Z. nach Actlg. 38,2 bis 49,28. Als Hauptbestandteil war in dem Öl bis zu 90 % Thujon in der α- und β-Form (links- und rechtsdrehend) enthalten (β-Thujon: α + 14,98°, Semicarbazon, Smp. 176 bis 177°, Tribromid, Smp. 122 bis 123°). Aus dem Öl mit dem Drehungswinkel — 56,54° wurde mittels Bisulfits ein α-Thujon[2]) mit folgenden Konstanten isoliert: Sdp. 79 bis 80° (10 mm), d_{20° 0,9158, $[\alpha]_{D20^\circ}$ — 72,3°, n_{D16° 1,4520, Tribromid, Smp. 125 bis 126°, Semicarbazon (2 Formen), Smp. 170 bis 172° und 174 bis 176°. Ferner wurde in dem Öl eine kleine Menge eines paraffinähnlichen Körpers (Smp. 64 bis 65°) und eines Sesquiterpens gefunden. Wahrscheinlich war auch Thujylalkohol in geringer Menge vorhanden.

556. Öl von Boronia citriodora.

Boronia citriodora Gunn[3]) (*Boronia pinnata* var. *citriodora*) ist ein Strauch, der in hoch- und abgelegenen Gegenden der tasmanischen Berge, insbesondere in der Nähe der „Cradle Mountains" vorkommt. Die Dampfdestillation der zu Beginn und gegen Ende der Blütezeit bei Moina (Tasmanien) gesammelten Blätter und kleinen Zweige ergab nach A. R. Penfold[4]) 0,71 und 0,93 % eines hellgrünen, nach 12 Stunden rötlichbraun werdenden Rohöls, das nach der Rektifikation farblos wurde und folgende Konstanten hatte: d_{15° 0,8822 und 0,8814, α + 2,8° und + 3,8°, n_{D20° 1,4608 und 1,4611, löslich in 1 Vol. 70 %igen Alkohols, E. Z. 69,88 und 42,10, E. Z. nach Actlg. 241,24 und 239,46, Gehalt an Citronellol (durch Formylieren bestimmt) 82,31 und 80,38 %. Das Öl enthielt außer Citronellol (Silber-

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 55 (1921), 196.

[2]) Sonst werden für α-Thujon folgende Eigenschaften angeführt: $[\alpha]_D$ — 10,23°, Semicarbazon Smp. 186 bis 188°, Tribromid Smp. 121 bis 122°.

[3]) Nach dem Index Kewensis = *Boronia pinnata* Sm. Aus den ganz verschiedenen Eigenschaften der Öle von *Boronia citriodora* und *Boronia pinnata* scheint jedoch hervorzugehen, daß es sich hier um zwei verschiedene *Boronia*-Arten handelt.

[4]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 59 (1925), 37.

salz der Phthalestersäure, Smp. 126°), Citronellylester, vor allem das Acetat und wenig Valerianat, d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 109°), Sesquiterpen (Farbreaktion mit Brom, Essig- und Schwefelsäure), ein Paraffin, Smp. 64,65°, und kleine Mengen eines Phenols und freier Caprinsäure (Silbersalz). Wegen seines hohen Citronellolgehalts ist das Öl sehr wertvoll. Darum sollte man nach Penfold die Stammpflanze in Tasmanien oder, wenn dort nicht möglich, in den alpinen Gegenden Europas zu kultivieren suchen.

557. Öl von Boronia safrolifera.

Boronia safrolifera Cheel ist ein kleiner, rotblühender Strauch, der oberflächlich *Boronia pinnata* ähnelt und in Broadwater, Neusüdwales, vorkommt. A. R. Penfold[1]) gewann aus den Blättern und Zweigen der blühenden Pflanze 1,45 % eines gelben, nach Safrol und etwas nach Methyleugenol riechenden Öls mit folgenden Konstanten: d_{15° 1,034, $\alpha + 3{,}79^\circ$, n_{D20° 1,5180, E. Z. 13,67, E. Z. nach Actlg. 29,33. In dem Öl wurden nachgewiesen: d-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 109°, aus dem Gemisch mit l-α-Pinen), Safrol (Isomerisation zu Isosafrol und Oxydation mit Chromsäure lieferte Heliotropin, Smp. 37°), Methyleugenol (Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte mit Piperonylsäure verunreinigte Veratrumsäure, Smp. 163 bis 165°), 0,42 % nicht identifiziertes Phenol und wenig Paraffin vom Schmelzpunkt 64 bis 65°.

Das Öl von *Boronia megastigma* soll als „Australisches Sandelholzöl“ vorkommen[2]).

558. Öl von Zieria macrophylla.

Die Blätter der in Tasmanien und Neusüdwales vorkommenden *Zieria macrophylla* Boupl. geben nach A. R. Penfold[3]) beim Reiben zwischen den Fingern einen ziemlich unangenehmen Geruch. Darum wird die Pflanze von den Einheimischen auch

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 58 (1925), 230.

[2]) Jahresberichte des Instituts f. angewandte Botanik in Hamburg vom 1. 7. 24 bis 31. 12. 26, S. 55. Hamburg 1928.

[3]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 60 (1926), 104.

„Stinkholz" genannt. Aus den in Nordost-Tasmanien gesammelten Blättern und kleinen Zweigen dieser Rutacee gewann Penfold durch Destillation mit Wasserdampf 0,28 bis 0,66 % (je nach der Jahreszeit) eines rötlichbraunen, unangenehm riechenden Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 0,9465 bis 0,9704, $\alpha_{D20°}$ — 39,0° bis — 66,4°, $n_{D20°}$ 1,5015 bis 1,5148, löslich in 0,8 bis 1,1 Vol. 80 %igen Alkohols, E. Z. 29,4 bis 52,8, E. Z. nach Actlg. 50,8 bis 71,6. Das Öl wurde bei 10 mm Druck in folgende Fraktionen zerlegt: 60 bis 63° 10 bis 20 %, 63 bis 135° 4 bis 16 %, 135 bis 145° 50 bis 70 %. Aus der weiteren Untersuchung ging hervor, daß in dem Öl folgende Bestandteile enthalten waren: 10 bis 20 % d-Limonen (Tetrabromid, Smp. 104 bis 105°), 50 bis 60 % eines neuen cyclischen Ketons „Zieron" $C_{13}H_{20}O$, ferner ein Sesquiterpen, ein Sesquiterpenalkohol, ein niedrig siedender Ester der Isovaleriansäure (Silbersalz), Caprinsäureester (Silbersalz), phenolartige Stoffe, ein Paraffin (Smp. 56°), Ameisensäure (Verhalten gegen Silber- und Quecksilbersalz) und vielleicht Amylalkohol. Das Keton Zieron (Sdp. 142,5 bis 144° [10 mm]; $d_{15°}$ 0,9752; α — 141,2°; $n_{D20°}$ 1,5140 bis 1,5144; Mol.-Refr. 59,53; Semicarbazon, Smp. 180 bis 181°; Phenylhydrazon, Smp. 107 bis 108°), das angenehm nach frischem Cedernholz roch, soll noch weiter untersucht werden[1]).

559. Öl von Eriostemon Crowei.

Durch Dampfdestillation der Blätter und Zweigspitzen von *Eriostemon Crowei* F. Müll. (*Crowea saligna* Andrew), die in Middle Harbour bei Sydney gesammelt worden waren, erhielten A. R. Penfold und F. R. Morrison[2]) 0,4 % eines hellgelben, nach Safrol riechenden ätherischen Öls mit folgenden Konstanten: $d_{15°}$ 1,109 bis 1,124, $\alpha \pm 0$, $n_{D20°}$ 1,5302 bis 1,5321, E. Z. 1,0 bis 7,5, E. Z. nach Actlg. 7,5 bis 9,3. Bei 10 mm Druck destilliert, gab das Öl folgende Fraktionen: Unter 65° 1 %, 65 bis 129° 5 %, 129 bis 132° 82 %, 132 bis 140° 10 %. Die erste Fraktion (α + 27,8°) bestand anscheinend aus d-α-Pinen (Nitrosochlorid des Gemisches mit l-α-Pinen, Smp. 109°). Aus den übrigen

[1]) Zieron ist isomer mit Jonon, das (unverdünnt) ebenfalls nach Cedernholz riecht!

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 56 (1923), 227.

Fraktionen wurde ein Phenoläther $C_{11}H_{12}O_3$ (Sdp. 130 bis 132° [10 mm], 256 bis 258° [766 mm], unkorr.; $d_{15°}$ 1,1298; $\alpha \pm 0°$; $n_{D20°}$ 1,5328) isoliert, der anscheinend nur eine Methoxylgruppe enthielt (Methoxylgehalt 15,4%). Die Oxydation dieses Äthers mit Kaliumpermanganat lieferte einen neutralen Körper $C_{11}H_{14}O_5$ und eine feste Säure. Die Autoren nannten den zu etwa 90% im Öl enthaltenen und noch zu untersuchenden Phenoläther „Croweacin". In den höheren Fraktionen des Öls wurden ferner ein rechtsdrehendes Sesquiterpen und ein Paraffin, Smp. 64 bis 65°, in den mittleren Fraktionen ein noch unbekannter linksdrehender Körper gefunden.

Einer andern Notiz[1]) zufolge riecht der neue Phenoläther Croweacin ähnlich wie Safrol, jedoch zarter und reiner, und soll für die Bereitung hochwertiger Parfüme sehr wertvoll sein.

560. Öl von Eriostemon myoporoides.

Aus den Blättern und kleinen Zweigen von *Eriostemon myoporoides* DC., einer in Neusüdwales, Victoria und Queensland vorkommenden Rutacee, gewann A. R. Penfold[2]) durch Wasserdampfdestillation in einer Ausbeute von 0,71 bis 0,77% ein ätherisches Öl, dessen Konstanten zwischen folgenden Grenzen schwankten: $d_{15°}$ 0,8580 bis 0,8789, $\alpha + 29,2$ bis $+36,75°$, $n_{D20°}$ 1,4687 bis 1,4740, unlöslich in 12 Vol. 80%igen Alkohols, V. Z. 4,61 bis 6,38, V. Z. nach Actlg. 14,59 bis 24,69. Bei der fraktionierten Destillation und nochmaligen Destillation über Natrium lieferte das Öl der aus Denman, Neusüdwales, stammenden Pflanze folgende Fraktionen: 155 bis 157° (753 mm) 43%, 157 bis 159° (753 mm) 19%, 60 bis 74° (20 mm) 7%. Aus der weiteren Untersuchung folgte, daß in dem Öl d-α-Pinen (Pinonsäure, Smp. 69 bis 70°; Semicarbazon, Smp. 207°), Ocimen (Dihydromyrcentetrabromid, Smp. 88 bis 89°), Anthranilsäuremethylester (Pikrat, Smp. 103 bis 104°), Ledumcampher (Smp. 104°; Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung stimmen auf $C_{15}H_{26}O$) und ein Paraffin (Smp. 64 bis 65°) enthalten waren.

[1]) Perfum. Record **14** (1923), 310.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **59** (1926), 206.

561. Öl von Eriostemon Coxii.

Aus den frischen Blättern von *Eriostemon Coxii* Müller, einer in Sugar Loaf Mountain, Monga, N. S. W. wild wachsenden, strauchartigen Rutacee, gewann A. R. Penfold[1]) durch Wasserdampfdestillation 0,53 bis 0,64 % hellgelbes, angenehm und ähnlich wie die Früchte der gemeinen Passionsblume *(Passiflora edulis)* riechendes Öl mit den Konstanten: $d_{15°}$ 0,8794 bis 0,8810, $\alpha_{D20°}$ + 20,75 bis + 22,6°, $n_{D20°}$ 1,4600 bis 1,4637, löslich in 3,5 bis 8,5 Vol. 80 %igen Alkohols, E. Z. 94,1 bis 116,6, E. Z. nach Actlg. 120 bis 133,5. Der Autor zerlegte das Öl in verschiedene, zwischen 55 und 70° (20 mm) und 60 bis 131° (10 mm) siedende Fraktionen und wies darin folgende Verbindungen nach: d-α-Pinen (Pinonsäure, Smp. 70°; Semicarbazon, Smp. 207°), ein olefinisches Terpen, wahrscheinlich Ocimen (Geruch), Butyl- und Amylisovalerianat (Naphthylurethane der entsprechenden Alkohole, Smp. 62 bis 63° und 49 bis 51°; Silbersalz der Isovaleriansäure), Linalool (?; Geruch und Oxydation zu Citral), Geraniol (Silbersalz der Phthalestersäure, Smp. 131 bis 132°), Citronellol (Brenztraubensäureester, Semicarbazon Smp. 108°), Darwinol (Geruch und physikalische Konstanten)[2]), freie und gebundene Isovalerian- und n-Capronsäure (Silbersalze), ein Sesquiterpen, wahrscheinlich Cadinen (Dihydrochlorid, Smp. 118,5 bis 119°), geringe Mengen eines Sesquiterpenalkohols, phenolischer Bestandteile und eines Paraffins (Smp. 64 bis 66°).

562. Buccublätteröl.

Oleum Buccu Foliorum. — Essence de Feuilles de Bucco. — Oil of Buchu Leaves.

Herkunft. Die der Familie der *Rutaceae* angehörende Gattung *Barosma* ist in etwa 15 Arten[3]) im südlichen Afrika vertreten, wo die Blätter, die Bucco-, Buccu-, Buku- oder Buchublätter, von den Eingeborenen gegen Insekten und zu arzneilichen Zwecken[4]) verwendet werden.

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **60** (1927), 331.

[2]) Darwinol ist ein von Penfold im Öl von *Darwinia grandiflora* (s. dieses in Bd. III) aufgefundener Alkohol $C_{10}H_{18}O$.

[3]) Engler, Die natürlichen Pflanzenfamilien, III. Teil, IV. Abt., S. 149.

[4]) Chemist and Druggist **76** (1910), 358; **77** (1910), 17 u. 622.

Man unterscheidet runde und lange Buccublätter; jene sind die Blätter von *Barosma betulina* Bartl. *(„Mountain buchu")*[1]) und *B. crenulata* (L.) Hook., diese von *B. serratifolia* Willd. *(„Kloof buchu")*[1]). Diese drei Arten liefern die echten Buccublätter des Drogenhandels, während die Blätter der andern *Barosma*-Arten als falsche Buccublätter bezeichnet werden. Fremde Beimengungen sind übrigens bei den Buccublättern nicht selten. Holmes[2]) beobachtete eine solche mit Blättern einer *Psoralea*-Art *(Leguminosae)*, wahrscheinlich *P. obliqua* E. Mey. W. Mansfield[3]) fand in verschiedenen Buccublättermustern bis zu 17% der Blätter von *Diosma fragrans*, die unter dem Namen „Klip-buchu" bekannt sind. Die Blätter von *Barosma serratifolia* sind manchmal mit den Blättern von *Empleurum serrulatum* Ait.[4]) (s. S. 945) verfälscht.

Das Einsammeln und der Verkauf von Buccublättern sind in der Kapkolonie gesetzlich geregelt. Sammelzeit und Sammelgebiet sind festgelegt, und für die Erlaubnis zum Sammeln ist eine bestimmte Geldsumme zu entrichten. Diese Maßnahmen deuten darauf hin, daß die Pflanzen seltner werden. Daß der Anbau der Buccusträucher möglich ist, zeigen die Versuche, die zu diesem Zweck in Kirstenbosch[5]) ausgeführt worden sind.

Buccublätter, die meistens medizinisch verwendet werden, bilden für die Südafrikanische Union einen nicht unbedeutenden Handelsartikel; so wurden beispielsweise 1912 101000 kg, 1925 90000, 1926 85000, 1927 63000 kg dieser Blätter ausgeführt[6]).

Eine Wertbestimmung der Buccublätter, die auf der reduzierenden Wirkung des Diosphenols beruht, kann man nach M. de Waal[7]) in folgender Weise vornehmen: 20 g fein gepulverte Blätter läßt man 24 Stunden mit 300 ccm Wasser stehen. Hiervon werden dann 200 ccm abdestilliert, die man mit 1 g Eisenchloridlösung versetzt. Nach einstündigem Stehen im Dunkeln und nach Zusatz von 2 ccm Salzsäure und 2 g Jodkalium titriert man mit

---

[1]) van Wielligh, Agricultural Journal of the Union of South Africa, Juli 1913. — Commerce Reports vom 11. Juni 1918; Americ. Journ. Pharm. **90** (1918), 600.

[2]) Pharmaceutical Journ. **85** (1910), 69, 464. Siehe auch ebenda **73** (1904), 893.

[3]) Chemist and Druggist **81** (1912), 546.

[4]) Flückiger and Hanbury, Pharmacographia II. Edit. 1879, S. 110.

[5]) Chemist and Druggist **92** (1920), 909.

[6]) Zander, Weltproduktion usw. von ätherischen Ölen. Berlin 1928, S. 341.

[7]) Pharm. Weekblad **61** (1924), 185; Chem. Zentralbl. **1924**, I. 1841.

$^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung. Der Verbrauch von 20 g Blättern entspricht 2,1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung. — In ähnlicher Weise kann die Bestimmung, die ein Maß für den Gehalt der Droge an Diosphenol darstellt, auch mit Fehlingscher Lösung vorgenommen werden.

Die Blätter von *B. betulina* geben bei der Destillation 1,3 bis 2,5, die von *B. crenulata* 1,7, die von *B. serratifolia* 0,8 bis 1 % Öl.

Eigenschaften. Buccublätteröl ist von dunkler Farbe und hat einen starken, süßlichen, minzartigen, nicht angenehmen Geruch und einen bittern, kühlenden Geschmack.

Das Öl von *B. betulina* scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur Kristalle von Diosphenol aus. Der von diesem getrennte flüssige Teil hat d_{15° 0,937 bis 0,97; α_D — 14 bis — 48°[1]); n_{D20° 1,474 bis 1,487; löslich in 3 bis 5, manchmal erst in 8 bis 10 Vol. 70 %igen Alkohols; Gehalt an Diosphenol, bestimmt durch mehrmaliges Ausschütteln mit 5 %iger Natronlauge, 17 bis 30 %.

Ein Öl von *B. crenulata*[2]) hatte folgende Eigenschaften; d_{15° 0,9364, α_D — 15° 22′, n_{D20° 1,48005, löslich in 2,5 u. m. Vol. 70 %igen Alkohols unter Paraffinabscheidung. Das Öl war zunächst durch Kupfer grün gefärbt, nach dem Entfernen des Kupfers war es bräunlichgelb. Der Geruch war minzig, der Gehalt an Diosphenol minimal, beim Einstellen in ein Kältegemisch kristallisierte nur Paraffin aus.

Über das Öl von *B. serratifolia* liegen ebenfalls nur wenige Beobachtungen vor. d_{15° 0,918 bis 0,961; α_D — 12 bis — 36°. Der Gehalt an Diosphenol ist so gering, daß sich beim Abkühlen keine Kristalle abscheiden.

Um aus dem Öl den Buccucampher oder das Diosphenol zu entfernen, genügt ein einmaliges Ausschütteln mit 5 %iger Natronlauge nicht. Bei einem solchen Versuche wurden durch das erste Ausschütteln 15, durch ein zweites weitere 5 % Diosphenol erhalten. Beim Ansäuern der alkalischen Phenollösung entwickelt sich Schwefelwasserstoff.

Zusammensetzung. Die Ausscheidung einer kristallinischen Substanz aus dem Buccublätteröl von *B. betulina* ist zuerst von Flückiger[3]) beobachtet worden. Der Diosphenol oder Buccu-

---

[1]) Kondakow u. Bachtschiew, Journ. f. prakt. Chem. II. **63** (1901), 50.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1911**, 20.
[3]) Pharmaceutical Journ. III. **11** (1880), 174 u. 219.

campher genannte Körper ist dann von ihm und später von P. Spica[1]), Y. Shimoyama[2]), N. Bialobrzeski[3]), I. Kondakow[4]) und N. Bachtschiew[5]) untersucht worden. Aber erst durch die Arbeiten Semmlers und Mc. Kenzies[6]) ist die Konstitution dieses Körpers, der ein cyclisch-hydriertes Ketophenol darstellt, ermittelt und durch Synthese bewiesen worden. Den Schmelzpunkt des mehrfach umkristallisierten Diosphenols fanden die beiden letztgenannten Autoren bei 83 bis 84°, den Siedepunkt bei 109 bis 110° (10 mm). Es ist inaktiv, löst sich allmählich in Laugen, reduziert andre Körper, wird leicht oxydiert und färbt in alkoholischer Lösung durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung rosa. Die Konstitutionsformel, die Synthese, die Verbindungen und Abbauprodukte des Diosphenols sind im I. Bd. S. 621 aufgeführt.

Das Diosphenol kommt in dem Öl teils frei vor, teils an eine bei 94° schmelzende Säure gebunden[7]).

Von Terpenen enthält das Buccublätteröl d-Limonen[7]) (Tetrabromid, Smp. 104°), das von wenig Dipenten (Tetrabromid, Smp. 119°) begleitet wird.

Der pfefferminzartig riechende, über 200° siedende Bestandteil, der schon von Flückiger beobachtet worden war, und der, wie Bialobrzeski gezeigt hat, aus einem Keton besteht, ist nach den Untersuchungen von Kondakow[7]) identisch mit l-Menthon. Die Eigenschaften der betreffenden Fraktion waren folgende: Sdp. 86° (10 mm), α_D — 51°. Das Menthon bildet ein flüssiges Oxim und ein Hydrazon vom Smp. 80°, ferner zwei Semicarbazone mit den Schmelzpunkten 180 und 123°. Aus ersterem wird durch Schwefelsäure ein stark invertiertes Keton mit folgenden physikalischen Konstanten regeneriert: Sdp. 85,5 bis 86° (10 mm), $d_{19,5^\circ}$ 0,897, $[\alpha]_D$ — 22,3°, n_D 1,45169, Mol.-Refr. 46,28. Das Menthon ist nach Kondakow reichlicher im Öl von *B. serratifolia* als in dem von *B. betulina* enthalten.

[1]) Gazz. chim. ital. **15** (1885), 195; Jahresber. d. Chem. **1885**, 1821.
[2]) Arch. der Pharm. **226** (1888), 403.
[3]) Pharm. Zeitschr. f. Rußl. **35** (1896), 417, 433, 449.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. II. **54** (1896), 433; Chem.-Ztg. **30** (1906), 1090, 1100; **31** (1907), 90.
[5]) Journ. f. prakt. Chem. II. **63** (1901), 49.
[6]) Berl. Berichte **39** (1906), 1158; Chem.-Ztg. **30** (1906), 1208.
[7]) Kondakow, Journ. f. prakt. Chem. II. **72** (1905), 186.

563. Öl von Barosma pulchella.

Herkunft. Die Blätter von *Barosma pulchella* (L.) Bartl. et Wendl. unterscheiden sich nach E. M. Holmes[1]) von den Blättern von *B. betulina,* mit denen sie zuweilen verwechselt werden, sowohl durch ihren citronellartigen Geruch als auch dadurch, daß sie kleiner sind. Ihre Länge beträgt 7 bis 12 mm, die Breite 4 mm. Sie sind sehr kurz gestielt, eiförmig bis eiförmig-lanzettlich, gekerbt, stumpf, am breitesten an der Blattbasis. Der Strauch ist, wie die übrigen *Barosma*-Arten, im Kapland heimisch.

Eigenschaften. Das Öl ist von Schimmel & Co.[2]) hergestellt und untersucht worden. Die in Arbeit genommenen Blätter enthielten in geringer Menge solche von *B. pulchella* var. *major* und *B. latifolia* (L. f.) Röm. et Schult. Sie lieferten bei der Destillation 3% eines goldgelben Öls, das in der Hauptsache citronellartig roch, gleichzeitig aber einen unangenehmen, narkotischen Nebengeruch hatte, der der Verwendbarkeit des Öls direkt hinderlich ist. $d_{15°}$ 0,8830; $\alpha_D + 8° 36'$; $n_{D20°}$ 1,45771; S. Z. 18,5; E. Z. 27,2; E. Z. nach Actlg. 237,0 = 79,3% $C_{10}H_{18}O$.

Zusammensetzung.[2]) Der erwähnte unangenehme Nebengeruch rührt von einer Base her, die dem kühl gehaltenen Öl durch Behandlung mit 25%iger Weinsäure entzogen wurde. Die aus der weinsauren Lösung durch Soda abgeschiedene Base hatte einen außerordentlich starken, narkotischen Geruch; ihr Siedepunkt war ziemlich unkonstant und lag zwischen 130 und 140° (5 mm). Die salzsaure Lösung gab mit Platinchlorid keine Kristallabscheidung.

Den Hauptbestandteil des Öls bildet d-Citronellal, das aus der Bisulfitverbindung regeneriert, folgende Eigenschaften zeigte: Sdp. 205 bis 208° (Atmosphärendruck), 73 bis 75° (7 bis 8 mm), $d_{15°}$ 0,8560, $\alpha_D + 13° 6'$, $n_{D20°}$ 1,44710. Das Semicarbazon schmolz bei 81 bis 82°. Die Menge des aus 500 g Öl isolierten Aldehyds betrug ca. 220 g. Die niedrigstsiedenden Anteile enthielten geringe Mengen Methylheptenon (Semicarbazon, Smp.

[1]) Pharmaceutical Journ. 79 (1907), 598; vgl. auch Chemist and Druggist 71 (1907), 702.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 96; April 1910, 17.

134 bis 135°), daneben scheint noch ein andres Keton zugegen zu sein.

In der Fraktion vom Sdp. 75 bis 82° (5 mm) und der optischen Drehung +6°54′ ließen sich geringe Mengen d-Menthon (Semicarbazon, Smp. 178 bis 181°) nachweisen. Ein weiterer Bestandteil ist d-Citronellol (Sdp. 93 bis 95° [5 bis 6 mm]; $d_{15°}$ 0,8723; α_D +2°14′; $n_{D20°}$ 1,46288; Silbersalz der Phthalestersäure, Smp. 125°).

Aus dem ursprünglichen Öl konnte mit Alkali eine Säure abgeschieden werden, die sehr wahrscheinlich identisch mit Citronellsäure, $C_{10}H_{18}O_2$, ist. Sdp. 257 bis 263° (gew. Druck), 125 bis 131° (5 bis 6 mm); $d_{15°}$ 0,9394; α_D +5°2′; $n_{D20°}$ 1,45611. Da das Amid unscharf bei 87 bis 88° schmolz, wurde zum Vergleich das Amid der Citronellsäure nach Tiemanns Angaben[1]) aus dem Nitril der Citronellsäure durch unvollständige Verseifung mit alkoholischem Kali dargestellt. Hierbei ergab sich, daß das aus Petroläther oder verdünntem Alkohol umkristallisierte Citronellsäureamid[2]) aus Citronellal bei 84 bis 85° schmolz, das Amid der Säure aus obengenanntem Öl bei 87 bis 88°. Ein Gemisch der beiden Derivate schmolz schon bei 80 bis 82°. Ihrem Aussehen nach sind jedoch beide nicht voneinander zu unterscheiden. Es scheint mithin, daß in dem Amid vom unscharfen Smp. 87 bis 88° ein Gemenge des Amids der Citronellsäure mit Spuren eines solchen einer andern Säure (vielleicht Caprinsäure) vorliegt. Weiter wurde festgestellt, daß die Citronellsäure aus Citronellal ebenfalls bei 257° und ihr Chlorid, wie das der Säure aus obigem Öl, bei 122 bis 123° (5 bis 6 mm) siedet. Deshalb sind beide als identisch anzusehen.

564. Öl von Barosma venusta.

Aus den trocknen Blättern von *Barosma venusta*[3]) Eckl. et Zeyh., die in großen Mengen im Uitenhage-Distrikt des Kaplandes vorkommt, hat H. R. Jensen[4]) 1,1 % ätherisches Öl destilliert von den Eigenschaften: $d_{15,5°}^{15,5°}$ 0,8839, $\alpha_{D20°}$ +0°30′, $n_{D20°}$

[1]) Berl. Berichte **31** (1898), 2902.

[2]) Tiemann führt als Schmelzpunkt 81,5 bis 82,5° an.

[3]) Vgl. Chemist and Druggist **78** (1911), 854.

[4]) Pharmaceutical Journ. **90** (1913), 60.

1,4967, S. Z. 2,4, V. Z. 13,4, V. Z. nach Actlg. 52,8, Phenolgehalt 16%; 4% des Öls vereinigten sich mit neutralem Sulfit. Jensen fand in dem Öl 35% eines Terpens von den Eigenschaften: Sdp. um 66,5° (15 bis 18 mm), d_{15° 0,790, n_{D20° 1,4778. Es siedete nicht unzersetzt bei gewöhnlichem Druck und lieferte beim Hydratisieren einen Alkohol, dessen Essigester nach Linalylacetat roch. An der Luft verharzte es sehr schnell. Alle diese Eigenschaften stimmen mit denen des Myrcens überein. Ferner nimmt Jensen an, daß in dem Öl außerdem folgende Bestandteile vorkommen: Methylchavicol (Überführung in Anethol), das Acetat des Myrcenols oder eines Isomeren, Chavicol (n 1,538; Grünfärbung mit Eisenchlorid) sowie vielleicht ein olefinisches Sesquiterpen. Diosphenol war nicht anwesend.

Durch eine weitere, von E. Goulding und O. Roberts[1]) ausgeführte Untersuchung wurden die Ergebnisse der Jensen schen Arbeit zum Teil bestätigt, zum Teil durch Auffindung neuer Bestandteile erweitert.

Das untersuchte Öl war aus den Blättern in einer Ausbeute von etwa 2% destilliert worden. d_{15° 0,865; $\alpha_{D22^\circ} + 0°47'$; S. Z. 5,6; E. Z. 6,2; E. Z. nach Actlg. 55. 43% des Öls bestanden aus Myrcen. Die übrigen Bestandteile waren: ca. 0,5% Anisaldehyd, ca. 10% Linalool, 21,4% Methylchavicol und 18,4% Sesquiterpene und Zersetzungsprodukte.

Das Myrcen wurde identifiziert durch die Konstanten, sowie durch das Reduktionsprodukt (Dihydromyrcen) und die Überführung in einen nach Linalylacetat riechenden Ester durch Hydratisierung mit Eisessig-Schwefelsäure. Der Anisaldehyd wurde zu Anissäure (Smp. 183 bis 184°), das Linalool zu Citral oxydiert (Naphthocinchoninsäure-Derivat) und das Methylchavicol in Anethol übergeführt. Chavicol, von dem das Öl nach Jensen 16% enthielt, konnten Goulding und Roberts nicht nachweisen.

Den Blättern von *Barosma venusta* sind die von *B. scoparia* E. et Z. sehr ähnlich. Das aus ihnen gewonnene Öl hat einen charakteristischen, angenehmen Geruch; es scheint keinen Buccucampher zu enthalten[2]).

[1]) Journ. chem. Soc. 105 (1914), 2613.

[2]) Perfum. Record 5 (1914), 373.

565. Öl von Diosma succulenta.

Eine neue Sorte von falschen Buccublättern, „Karroo Buchu", deren Stammpflanze *Diosma succulenta* var. *Bergiana* ist, beschreibt C. Edward Sage[1]). Die 3 bis 6 mm langen und 1,75 mm breiten Blätter sind ganzrandig, fast oval und mit scharfer, schwach zurückgebogener Spitze versehen; ihr Gewebe ist lederartig und voll von Öldrüsen.

Die aus dem kleinen Muster gewonnene Ölmenge genügte nicht zu einer genaueren Prüfung; doch schien das Öl dem aus den Blättern von *Barosma betulina* Bartl. erhaltenen gleichwertig zu sein. Das durch Dampfdestillation erhaltene Öl ist halbfest (auch im August) und hat kräftigen, pfefferminzähnlichen Geruch; mit Eisenchloridlösung gibt es schwache Rotfärbung.

566. Öl von Empleurum serrulatum.

Die Blätter des im Kapland wachsenden *Empleurum serrulatum* Ait., die bisweilen den langen Buccublättern beigemischt sind, enthalten 0,64 % ätherisches Öl[2]), dessen Geruch an Raute erinnert und der von dem der Buccublätter ganz verschieden ist. d 0,9464. Es siedet zwischen 200 und 235°, größtenteils zwischen 220 und 230°. Aus dieser Fraktion erhält man mit Natriumbisulfit eine kristallinische Verbindung, was auf die Anwesenheit von Methylnonylketon, dem Hauptbestandteil des Rautenöls, hinweist.

567. Jaborandiblätteröl.

Oleum Foliorum Jaborandi. — Essence de Feuilles de Jaborandi. — Oil of Jaborandi Leaves.

Als Jaborandiblätter bezeichnet man die Blätter verschiedener *Pilocarpus*-Arten, wie *P. jaborandi* Holmes[3]), *P. racemosus* Vahl, P. *microphyllus* Stapf, *P. spicatus* St. Hil. und anderer.

Die Blätter von *P. jaborandi* geben bei der Destillation nach der Frische des Materials 0,2 bis 1,1 % ätherisches Öl[4])

[1]) Chemist and Druggist **65** (1904), 506, 737.
[2]) Umney, Pharmaceutical Journ. III. **25** (1895), 796.
[3]) Pharmaceutical Journ. **55** (1895), 522, 539; **73** (1904), 891, 970; **84** (1910), 52.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1888**, 44.

von kräftigem, etwas an Raute erinnerndem Geruch und mildem, fruchtartigem Geschmack. d_{15° 0,865 bis 0,895; $\alpha_D + 0° 50'$ bis $+ 3° 25'$. Es löst sich in 1½ bis 2 Teilen 80 %igen Alkohols klar auf, siedet von 180 bis 290° und erstarrt beim Abkühlen.

Durch Fraktionieren läßt sich ein bei 178° siedender Kohlenwasserstoff, Pilocarpen[1]) genannt (d_{18° 0,852, $[\alpha]_D + 1,21°$), isolieren, der mit Salzsäure ein festes Dichlorhydrat liefert. Hiernach scheint das Pilocarpen ein mit geringen Mengen einer optisch aktiven Substanz verunreinigtes Dipenten oder Terpinen zu sein.

Als Schimmel & Co.[2]) ein Öl von den Eigenschaften d_{15° 0,8694, $\alpha_D + 0° 54'$, n_{D20° 1,45442, S. Z. 6,72, E. Z. 7,65 fraktionierten, erhielten sie nach dreimaliger Destillation über Natrium einen Kohlenwasserstoff, Sdp. 162 bis 166°, d_{15° 0,8519, $\alpha_D + 17° 4'$, n_{D20° 1,46757, aus dem aber ein festes Dichlorhydrat nicht erhalten wurde. Durch Ausschütteln des Öls mit Bisulfitlauge und Zerlegen der mit Alkohol und Äther ausgewaschenen festen Bisulfitverbindung wurde Methylnonylketon abgeschieden. Dieses zeigte folgende Konstanten: Sdp. 231,5 bis 232,5° (752 mm), d_{15° 0,8297, $\alpha_D \pm 0$, n_{D20° 1,42855, Erstp. + 11,7° (abgekühlt auf + 9°). Das Semicarbazon gab, mit reinem Methylnonylsemicarbazon gemischt, keine Schmelzpunktserniedrigung. Die Oxydation mit Bromlauge führte zu der bei 31 bis 32° schmelzenden Caprinsäure.

Die über 260° übergehenden Anteile erstarren in der Kälte und enthalten einen festen, bei 27 bis 28° schmelzenden Körper, der möglicherweise ein Kohlenwasserstoff ist, und der, da er in Petrolätherlösung beträchtliche Mengen Brom unter Entfärbung aufzunehmen vermag, wahrscheinlich der olefinischen Reihe angehört[3]).

Ein in Paraguay gewonnenes, dort *„Yvirá tai"* genanntes, wahrscheinlich von *Pilocarpus racemosus* Vahl[4]) stammendes Öl

[1]) Hardy, Bull. Soc. chim. II. **24** (1876), 497; Chem. Zentralbl. **1876**, 70.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. **1924**, 50.

[3]) Ebenda April **1899**, 28.

[4]) Vgl. G. Rocher, Journ. de Pharm. et Chim. VI. **10** (1899), 236. — E. M. Holmes, Guadeloupe Jaborandi. Pharmaceutical Journ. **71** (1903), 713.

untersuchten Schimmel & Co.[1]). Es war von blaßgelber Farbe und hatte einen ausgesprochen rautenartigen Geruch. $d_{15°}$ 0,8393; α_D — 5° 59′; $n_{D20°}$ 1,44018; S. Z. 0; E. Z. 5,6; löslich in etwa 6 Vol. und mehr 70%igen Alkohols mit geringer Trübung und in 1 Vol. 80%igen Alkohols; die verdünnte Lösung opalisierte schwach. Erstp. + 5,2° (auf + 4° unterkühlt). Es enthielt — bestimmt mit Hydroxylamin — 83% Methylnonylketon (Semicarbazon, Smp. 123°).

Ein in einer Ausbeute von 0,24% aus handelsüblichen Jaborandiblättern (die hauptsächlich von *P. microphyllus* und vereinzelt von *P. spicatus* stammten) erhaltenes Öl[1]) war olivbraun und roch balsamisch, an Birkenknospenöl, aber nicht an Rautenöl erinnernd. $d_{15°}$ 0,9288; α_D — 9° 10′; $n_{D20°}$ 1,48809; S. Z. 11,2; E. Z. 13,1; E. Z. nach Actlg. 89,6 = 26,4% Alkohol $C_{10}H_{18}O$; löslich in rund 7 Vol. 80%igen Alkohols unter Paraffinabscheidung und in 0,3 Vol. 90%igen Alkohols, bei weiterem Alkoholzusatz, Paraffinabscheidung. Es erstarrte nicht. Gehalt an Methylnonylketon (Hydroxylaminmethode) 20,6%, Smp. des Semicarbazons 121°.

Die Jaborandirinde enthält nur sehr wenig ätherisches Öl.

568. Angosturarindenöl.

Herkunft und Eigenschaften. Die echte, aus Venezuela und den oberen Orinoco-Gebieten kommende Angosturarinde von *Cusparia trifoliata* Engl. (*Galipea cusparia* St. Hil., *G. officinalis* Hancock)[2]), gibt bei der Destillation mit Wasserdampf 1,0[3]), 1,5[4]) bis 1,9[5]) % ätherisches Öl von aromatischem Geruch und Geschmack. Seine anfangs schwach gelbe Farbe wird später dunkler. $d_{15°}$ 0,928 bis 0,96; α_D — 7° 30′ bis — 50°; $n_{D20°}$ 1,50744; S. Z. 1,8; E. Z. 5,5; E. Z. nach Actlg. 35,7; trübe löslich in 9 Vol. 90%igen Alkohols[3]).

---

[1]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[2]) Vgl. C. Hartwich u. M. Gamper, Beiträge zur Kenntnis der Angosturarinden. Arch. der Pharm. **238** (1900), 568.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1913**, 20.

[4]) Ebenda April **1890**, 47.

[5]) Oberlin u. Schlagdenhauffen, Journ. de Pharm. et Chim. IV. **26** (1877), 130; Jahresb. d. Pharm. **1877**, 178.

Zusammensetzung. Nach einer sehr umfangreichen Untersuchung von H. Beckurts und J. Troeger[1]) ist das aromatische Prinzip des Angosturarindenöls der Sesquiterpenalkohol Galipol, $C_{15}H_{26}O$. Er siedet zwischen 260 und 270°, hat bei 20° das spez. Gewicht 0,9270 und ist optisch inaktiv. Der sehr unbeständige Alkohol spaltet in der Wärme Wasser ab und ist in dem Öl in einer Menge von etwa 14% enthalten.

Ein wesentlicher Bestandteil des Öls, der die Linksdrehung bedingt, ist Cadinen, $C_{15}H_{24}$; es wurde durch seine kristallinischen Halogenwasserstoffadditionsprodukte charakterisiert.

Neben dem linksdrehenden Cadinen und dem inaktiven Alkohol enthält das Angosturarindenöl noch ein inaktives, Galipen genanntes Sesquiterpen. Galipen siedet bei 255 bis 260° und hat bei 19° das spez. Gewicht 0,912. Es bildet mit Halogenwasserstoffsäure flüssige, leicht zersetzliche Verbindungen.

In geringer Menge findet sich im Angosturarindenöl ein Terpen, das Pinen zu sein scheint.

569. Öl von Casimiroa edulis.

Aus dem alkoholischen Auszug der Samen von *Casimiroa edulis* La Llave gewannen F. B. Power und T. Callan[2]) in einer Ausbeute von 0,021% (berechnet auf die trocknen Samen) ein ätherisches Öl von den Eigenschaften: $d_{20°}$ 0,9574, Drehung im 25 mm-Rohr — 2° 25′, Siedetemperatur hauptsächlich unterhalb 130° (25 mm).

570. Toddaliaöl.

Toddalia aculeata Pers. (*T. asiatica* L. [Kurz]), ist ein im Nilgiri-Gebirge (Indien) wildwachsender Strauch, der dort „Wild Orange Tree" genannt wird. Alle Teile der Pflanze haben einen scharfen, aromatischen Geschmack. Die Wurzel, die bereits im 17. Jahrhundert unter dem Namen *Radix Indica Lopeziania* bekannt war[3]), wird von den Eingeborenen mit dem

---

[1]) Arch. der Pharm. **235** (1897), 518 u. 634; **236** (1898), 392. — Vgl. auch Beckurts u. Nehring, ebenda **229** (1891), 612 sowie Herzog, ebenda **143** (1858), 146.

[2]) Journ. chem. Soc. **99** (1911), 1996.

[3]) Flückiger and Hanbury, Pharmacographia. S. 111.

Namen *„Malakarunnay"* bezeichnet und als Hausmittel bei Magenbeschwerden angewandt. Die Wurzelrinde enthält ein ätherisches Öl, das von Schnitzer[1]) als zimt- und melissenartig riechend beschrieben wird.

Die reifen Beeren finden in Indien als Gewürz an Stelle des schwarzen Pfeffers Verwendung; auch sollen Rinde und Blätter medizinische Wirksamkeit besitzen.

Das Öl der Blätter ist von D. Hooper[2]) destilliert worden; es ist dünnflüssig und hat einen angenehmen, zugleich an Verbena und Basilicum erinnernden Geruch; es enthält beträchtliche Mengen Citronellal und einen alkoholischen, oberhalb 200° siedenden Bestandteil.

Brooks[3]) erhielt bei der Destillation der Blätter 0,08 % Öl von den Konstanten: $d_{30°}^{30°}$ 0,9059, $n_{D30°}$ 1,4620. Beim Abkühlen schieden sich 18 % einer campherartig riechenden, sehr zersetzlichen Substanz ab, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 96,5 bis 97° schmolz. Eine bei 195 bis 200° siedende Fraktion des Öls enthielt Linalool, das durch die Oxydation zu Citral gekennzeichnet wurde.

571. Öl von Skimmia laureola.

Skimmia laureola Hook. f. (*Limonia laureola* DC.), auch unter dem Namen *„Limonia"* bekannt, ist ein kräftig riechender, bis 1,5 m hoher, immergrüner Strauch, der in Indien und Afghanistan im Gebirge, 1500 bis 3000 m hoch, wächst. Die verriebenen Blätter haben einen starken, an Orangen erinnernden Geruch und werden in Indien als Heilmittel und Gewürz oder zu Räucherungen verwendet. Auch das weiche Holz der Pflanze riecht aromatisch.

Bei der Destillation der in Chakrata (nördlich Dehra Dun) im Juni und Anfang Juli gesammelten und im Schatten getrockneten Blätter erhielt J. L. Simonsen[4]) 0,5 % eines schwach smaragdgrünen Öls, das folgende Konstanten hatte: $d_{30°}^{30°}$ 0,9041,

[1]) Wittsteins Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharmacie **11** (1862), 1.
[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1893**, 64.
[3]) Philippine Journ. of Sc. **6** (1911), A, 344.
[4]) Journ. Soc. chem. Ind. **40** (1921), T. 126.

$n_{D30°}$ 1,4648, S. Z. 3,63, V. Z. 197,36, V. Z. nach Actlg. 238,6 (vor der Actlg. wurde das Öl mit Terpentinöl gemischt). Durch wiederholte Destillation bei 200 mm Druck wurde das Öl in 10 Fraktionen zerlegt, deren Siedepunkte zwischen 130 und 190° lagen.

Die Fraktionen 1, 2 und 3 enthielten einen bei 130 bis 135° (200 mm) oder 176 bis 182° (695 mm) siedenden Kohlenwasserstoff ($d\frac{30°}{30°}$ 0,859; $[\alpha]_{D30°}$ —4,11°; $n_{D30°}$ 1,471), dessen Natur noch nicht festgestellt werden konnte. Fraktion 4 bestand fast aus reinem l-Linalool (Linalylphenylurethan, Smp. 65°). Die Fraktionen 5, 6, 7, 8 und 9 enthielten teils l-Linalool, teils l-Linalylacetat, teils Gemenge dieser Körper. Außerdem war in den Fraktionen 8 und 9, wie in 10 ein hochsiedender Alkohol vorhanden. Aus Fraktion 11 wurden durch nochmaliges Fraktionieren etwas unangenehm riechende Öle, Gemische von Sesquiterpenalkoholen und -estern, gewonnen.

Schimmel & Co.[1]) berichten über zwei Öle aus Blättern, von denen ihnen Proben zugegangen waren; als Stammpflanze war ihnen *Skimmia laureola* Sieb. et Zucc. genannt worden. Es waren farblose, bläulich fluorescierende Flüssigkeiten, die im Geruch an Petitgrainöl erinnerten; $d_{15°}$ 0,8876 und 0,8875, α_D + 2° 22′ und + 2° 57′, $n_{D20°}$ 1,47260 und 1,47151; beide Öle hatten S. Z. 0, E. Z. 128,8 (= 45,1 % Linalylacetat) und gaben mit 0,3 Vol. 90 %igen Alkohols eine klare Lösung, die bei Zusatz von mehr als 1,3 Vol. Lösungsmittel opalisierend bis trübe wurde.

Abweichende Eigenschaften hatte ein von Roure-Bertrand Fils[2]) untersuchtes Öl von *Skimmia laureola* Hook. fil. Da eine Angabe über den Pflanzenteil, aus dem es gewonnen wurde, fehlt, so ist es möglich, daß es nicht aus Blättern destilliert war. Als Konstanten werden angegeben: $d_{18°}$ 0,8931, $\alpha_{D18°}$ + 4° 28′, S. Z. 0, V. Z. 82,13, löslich in 3 Vol. 90 %igen Alkohols, mit mehr Alkohol Trübung. Das Öl war hellgrün und roch stark nach Lorbeeröl und etwas nach Poleiöl.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1922**, 61, Anm. 2 und **1923**, 72.

[2]) Bull. Roure-Bertrand Fils Okt. **1920**, 34.

572. Westindisches Sandelholzöl.

Oleum Santali ex India Occidentali. — Essence de bois de Santal des Indes Occidentales. — Oil of West Indian Sandal Wood.

Herkunft. Die Stammpflanze des westindischen Sandelholzes war vor nicht allzulanger Zeit noch unbekannt. Durch das Studium des Holzes und der Blätter waren E. M. Holmes, W. Kirkby und A. Petersen zu dem Schluß gekommen, daß die Pflanze zur Familie der *Rutaceae* gehören müsse, keinesfalls aber zur Familie der *Santalaceae* zu zählen sei[1]). Genaueres konnte wegen Mangels an Blüten nicht festgestellt werden. Einer Anregung des Herrn Holmes in London folgend, gelang es im Jahre 1898 der Firma Schimmel & Co., aus Puerto Cabello in Venezuela, von wo aus das Holz in den Handel kommt, blühende Zweige des Baumes zu beschaffen. Bei der Untersuchung fand Holmes, daß die Pflanze zur Familie der *Rutaceae* gehöre, und glaubte, eine bisher unbekannte Art, die er *Schimmelia oleifera*[2]) nannte, annehmen zu müssen. Später schloß er sich jedoch der Ansicht von Dr. Urban in Berlin an, der die Pflanze als *Amyris balsamifera* L. bestimmte. Der Irrtum war veranlaßt worden durch den Umstand, daß die Gattung *Amyris* bisher von den englischen Botanikern zur Familie der *Burseraceae* gerechnet wurde, während man sie in Deutschland, und zwar nach Holmes Ansicht mit vollem Recht, zu den *Rutaceae* zählt. Da nun in der englischen botanischen Literatur keine Art der Rutaceen der Beschreibung der westindischen Sandelholzpflanze entsprach, so hatte sie Holmes für eine neue Art angesprochen.

Das Holz, das keine Ähnlichkeit mit dem ostindischen Sandelholz hat, besteht aus daumen- bis armdicken Knüppeln. Es ist weiß und hart und mit einer grauen Rinde bedeckt. Der anatomische Bau des Holzes ist von Petersen und von Kirkby[1]) studiert und beschrieben worden.

Das gut zerkleinerte Holz gibt bei der Destillation 1,5 bis 3,5 % Öl.

Eigenschaften. Dickes, zähes Öl von schwachem, wenig angenehmem Geruch. $d_{15°}$ 0,950 bis 0,970; α_D + 19 bis + 29°, selten niedriger; $n_{D20°}$ 1,508 bis 1,513; S. Z. bis 3,0; E. Z. bis 6,0;

[1]) Pharmaceutical Journ. III. **16** (1886), 757, 821, 1065.

[2]) Ebenda **62** (1899), 53, 137, 205.

E. Z. nach Actlg. 66 bis 125, entsprechend 27 bis 55 % Amyrol ($C_{15}H_{26}O$). Die Verseifung des acetylierten Öls muß mit einem großen Überschuß von Alkali erfolgen; ihre Dauer betrage 2 Stunden, da bei kürzerer Verseifung richtige Zahlen nicht erhalten werden. Löslich in 1 Vol. oder auch weniger 90 %igem, manchmal auch schon in 2 bis 10 Vol. 80 %igem Alkohol.

In den Jahren nach dem Weltkrieg kamen vielfach durch Campherölfraktionen verfälschte Öle auf den Markt[1]).

Zusammensetzung. W. Dulière[2]) hatte nach dem Kochen des Öls mit Essigsäureanhydrid eine Verseifungszahl gefunden, die einem Gehalt von 41,93 % an einem Alkohol $C_{15}H_{26}O$ entsprach. Daraufhin ist der Alkohol von H. von Soden[3]) isoliert und Amyrol genannt worden. Er bildet eine fast farblose, zähe Flüssigkeit, die sich in 3 bis 3,5 Teilen 70 %igen Alkohols klar auflöst. $d_{15°}$ 0,980 bis 0,982; $\alpha_D + 27°$. Siedepunkt bei 748 mm Druck 299 bis 301°, bei 11 mm Druck 151 bis 152°.

Mit Phthalsäureanhydrid läßt sich Amyrol nicht verestern, weil es unter Wasserabspaltung zersetzt wird, ebensowenig verläuft die Acetylierung quantitativ.

Später haben H. von Soden und W. Rojahn[4]) gefunden, daß das Amyrol kein einheitlicher Körper ist, sondern daß es sich durch oft wiederholtes Fraktionieren in verschiedene Alkohole trennen läßt. Die höher siedende, in größerer Menge vorhandene, sehr dickflüssige Verbindung hat einen schwachen, eigentümlichen, aromatischen Geruch und nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung $C_{15}H_{25}OH$. $d_{15°}$ etwa 0,987; α_D etwa $+ 36°$; Sdp. 299°. Durch Mineralsäuren oder andere wasserabspaltende Mittel wird ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ erhalten. Der niedriger siedende Alkohol scheint die Formel $C_{15}H_{23}OH$ zu besitzen und optisch inaktiv zu sein.

Die beim Verseifen des ursprünglichen Öls erhaltene Lauge gab beim Ansäuern mit Schwefelsäure ein zum Teil kristallinisch erstarrendes, stark nach Essigsäure riechendes Öl, das zur Entfernung der Säure mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt wurde.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. **1926**, 111; **1928**, 88.

[2]) Bull. de l'académie roy. de méd. de Belgique IV. **11** (1897), 768.

[3]) Pharm. Ztg. **45** (1900), 229.

[4]) Ebenda 878.

Die zurückbleibenden Kristalle schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 117°. Dieser Amyrolin genannte Körper ist stickstofffrei, enthält keine Methoxylgruppen und ist nach der Formel $C_{14}H_{12}O_3$ zusammengesetzt. Amyrolin löst sich in alkoholischem Kali mit gelbgrüner Fluorescenz, addiert Brom und gibt damit ein amorphes, weißes Dibromid vom Smp. 157 bis 159°. Seinem Verhalten nach scheint das Amyrolin ein lactonartiger Körper der aromatischen Reihe zu sein.

Das westindische Sandelholzöl enthält nach E. Deussen[1]) d-Cadinen, das ein Chlorhydrat vom Smp. 117 bis 118° lieferte, aus dem aber durch Abspalten von Salzsäure l-Cadinen erhalten wurde. Ob wirklich die rechtsdrehende Modifikation, also d-Cadinen, im ursprünglichen Öl vorliegt, ist durch die Untersuchungen Deussens nicht ganz einwandfrei bewiesen worden.

In den niedriger siedenden Anteilen (Sdp. bei 17 mm 137 bis 139°; $d_{18°}$ 0,9125; $\alpha_D + 7°$) ist von E. Deussen[2]) β-Caryophyllen (Nitro-β-caryophyllen, Smp. 156 bis 157°) nachgewiesen worden. Der Gehalt an Sesquiterpenen betrug beim westindischen Sandelholzöl in einem Falle schätzungsweise 30 bis 40 %, davon kamen auf Cadinen 16 bis 17 %. Im Destillationsrückstand wurde ein Körper $(C_{21}H_{30}O)_5$ aufgefunden.

Zwei Arbeiten aus der allerneuesten Zeit haben weitere Aufklärungen über die sehr verwickelte Zusammensetzung des Öls gebracht.

E. Deussen und A. Awramoff[3]) gewannen durch fraktionierte Destillation von westindischem Sandelholzöl, zuletzt über metallischem Kalium, zwei d-cadinenhaltige Fraktionen mit den Konstanten: Sdp. 131 bis 133° (10,5 mm), $d_{19,5°}$ 0,9161, $\alpha + 31,6°$, und Sdp. 138 bis 140° (13 mm), $d_{16,5°}$ 0,9260, $\alpha + 38,72°$. Die Dehydrierung dieser Fraktionen mit Schwefel nach Ruzicka ergab Cadalin (Pikrat, Smp. 114,5°; Styphnat, Smp. 138°), die katalytische Hydrierung mit Platinschwarz Tetrahydrocadinen (Sdp. 135 bis 137° [14 mm]; $d_{16,2°}$ 0,88736; $\alpha - 10,07°$; $n_{D16,2°}$ 1,48157), dessen Konstanten mit denen der von Semmler und Jonas aus l-Cadinen gewonnenen Hydrierungsprodukte überein-

[1]) Arch. der Pharm. 238 (1900), 149; 240 (1902), 288.
[2]) Liebigs Annalen 388 (1912), 144.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. 120 (1928), 119.

stimmten. — Ferner zerlegten die Verfasser eine von Amyrolin usw. durch Verseifen befreite Amyrolfraktion des westindischen Sandelöls durch Destillation bei 15 mm Druck in die Fraktionen: 1. Sdp. 159 bis 160° 8 g, 2. 160° 59,5 g, 3. 160° 78,7 g, 4. 160 bis 162° 15,2 g, 5. 162 bis 164° 5,5 g, 164 bis 167° 5 g. Durch Dehydrieren der dritten Fraktion mit Schwefel wurde Cadalin, durch Behandeln derselben Fraktion mit Chlorwasserstoff Cadinen-dihydrochlorid (Smp. 117°) erhalten. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amyrol ergab ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ bzw. — unter besonderen Bedingungen — Amyrolbenzoat. Durch Einwirkung von Zinkstaub bei 220° auf Amyrol wie auch beim Kochen von Amyrol mit 85%iger Ameisensäure erhielten die Verfasser Cadinen. — Schließlich wurden durch Behandlung verschiedener Fraktionen mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung zwei Sesquiterpenalkohole gewonnen: α-Amyrol (Sdp. 137 bis 138° [5 mm]; $d_{17,5°}$ 0,9814; $\alpha + 56,03°$; $n_{D17,8°}$ 1,51147; Mol.-Refr. 67,82, ber. f. $C_{15}H_{25}OH/\overline{1}$ 68,13) und β-Amyrol (nicht ganz rein; Sdp. 149,5 bis 150,5° [10 mm]; $\alpha + 9,7°$; $n_{D15,2°}$ 1,50158; Mol.-Refr. 68,56, ber. f. $C_{15}H_{23}OH/\overline{2}$ 67,66°). Die Hydrierung des α-Amyrols mit Palladiumkatalysator lieferte α-Dihydroamyrol $C_{15}H_{27}OH$ (Sdp. 134 bis 136° [6 mm]). Demnach besitzt α-Amyrol in Übereinstimmung mit den von Ruzicka für die Cadinole aufgestellten Konstitutionsformeln eine Doppelbindung.

Einen Nachlauf des westindischen Sandelholzöls zerlegten L. Ruzicka, E. Capato und H. W. Huyser[1]) in folgende drei annähernd gleich große Fraktionen:

1. Sdp. 152 bis 158° (7 mm), $d_{4°}^{17°}$ 0,983, $n_{D17°}$ 1,5097,
2. Sdp. 158 bis 165° (7 mm), Daten genau wie bei 1,
3. Sdp. 165 bis 175° (7 mm), $d_{4°}^{16°}$ 0,986, $n_{D16°}$ 1,5070.

Es lag ein nicht ganz reines Gemisch von zum größten Teil bicyclischen Sesquiterpenalkoholen vor, denen in der Hauptsache die Formel $C_{15}H_{26}O$ zukommt. Beim Erhitzen der Fraktion 2 mit Phthalsäureanhydrid auf 100° und dann auf 120 bis 130° wurde, wie es bei tertiären Alkoholen gewöhnlich der Fall ist, teilweise Wasser abgespalten. Bei weiterem Erhitzen auf 160° erhielt man ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Sdp. 134 bis 138° [16 mm]). Es gab ein Dichlorhydrat (Smp. 117°), das mit l-Cadinen-dichlorhydrat keine

---

[1]) Recueil trav. chim. des P.-B. 47 (1928), 378.

Schmelzpunktsdepression zeigte. Demnach herrscht unter den Sesquiterpenalkoholen des westindischen Sandelholzöls ein Cadinol oder vielleicht ein Gemisch verschiedener Cadinole vor. Die Bezeichnung „Amyrole“ für die Sesquiterpenalkohole des westindischen Sandelholzöls halten die Verfasser bis auf weiteres für überflüssig.

Die Destillationswässer des Öls enthalten Methylalkohol, Diacetyl und Furfurol[1]).

573. Yucatan-Elemiöl.

Das Yucatan-Elemi wird von *Amyris elemifera* (L.) Royle (*A. Plumieri* DC.) abgeleitet.

Das Harz gab bei der Destillation 8 bis 10 % ätherisches Öl. d_{15° 0,945. Die Hauptmenge siedete von 175 bis 180°[2]).

574. Öl von Acronychia laurifolia.

198 kg Blätter von *Acronychia laurifolia* Bl., einer *„Kisarira“* genannten Rutacee, lieferten in Buitenzorg[3]) 133 ccm Öl von den Eigenschaften: d_{26° 0,915, α_D + 1°52′, V. Z. 11, E. Z. nach Actlg. 50,9. Aldehyde enthielt das Öl nicht.

Eine spätere Destillation[4]) ergab 0,06 % Öl. d_{27° 0,909; α_D + 9°4′; S. Z. 0,8; V. Z. 14.

575. Öl von Murraya exotica.

Murraya exotica L. ist eine strauchartige Rutacee, die im unteren Himalajagebirge, vom Rawi ostwärts, in Assam, Ober- und Unterburma, Chittagong, Behar, dem Satpuragebirge, Chutia Nagpur und auf den Andamanen vorkommt. Durch Wasserdampfdestillation der in Dehra Dun frisch gesammelten Blätter wurde nach A. R. Penfold und J. L. Simonsen[5]) 0,01 % eines sehr dunkelfarbigen und unangenehm riechenden Öls mit folgenden Eigenschaften gewonnen: d_{15° 0,9023, n_{D22° 1,496, V. Z. 8,87,

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 72.

[2]) A. Tschirch u. J. Cremer, Arch. der Pharm. **240** (1902), 316.

[3]) Jaarb. dep. Landb. in Ned.-Indië, Batavia **1910**, 49.

[4]) Ebenda **1911**, 47.

[5]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. **59** (1925), 146.

V. Z. nach Actlg. 72,53, unlöslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols. Das Öl enthielt Cadinen (Dichlorhydrat, Smp. 118 bis 119°) und vielleicht Anthranilsäuremethylester (Fluorescenz des Öls bei der Destillation).

576. Öl von Murraya exotica var. ovatifolia.

Murraya exotica var. *ovatifolia* Engler ist ein vor allem in Queensland vorkommender Strauch oder kleiner Baum mit hellgrünen Blättern. Aus den lufttrockenen, bei Eidsvold (Queensland) gesammelten Blättern und endständigen Zweigen wurden nach A. R. Penfold und J. L. Simonsen[1]) durch Wasserdampfdestillation 0,06 bis 0,15 % eines durch folgende Konstanten ausgezeichneten Öls gewonnen: $d_{15°}$ 0,9117 bis 0,9126, $[\alpha]_D$ — 10 bis — 24,7°, $n_{D20°}$ 1,449 bis 1,5008, V. Z. 19,37 bis 26,18, V. Z. nach Actlg. 68,55. In dem Öl waren Sesquiterpene, welche die gewöhnliche Farbreaktion mit Brom und Schwefelsäure gaben, darunter Bisabolen (Trichlorhydrat, Smp. 79,5 bis 80°), ein Sesquiterpenalkohol, freie Palmitinsäure (Smp. 62,5°) und wahrscheinlich gebundene Caprylsäure (Silbersalz) enthalten.

577. Öl von Murraya Koenigii.

ÖL DER BLÄTTER. *Murraya Koenigii* Spr. ist eine, ebenso wie *Murraya exotica* (siehe oben) am Himalaja, östlich vom Rawi, in Assam, Chittagong, Ober- und Unterburma und Chutia Nagpur vorkommende Rutacee. Durch Wasserdampfdestillation der bei Dehra Dun frisch gesammelten Blätter wurden 0,04 % eines hellgelben, etwas unangenehm riechenden Öls erhalten, das nach A. R. Penfold und J. L. Simonsen[1]) folgende Konstanten hatte: $d_{30°}^{30°}$ 0,8711, α — 18,2°, $n_{D30°}$ 1,478, S. Z. 1,1, V. Z. 11,06, V. Z. nach Actlg. 31,83. Die Destillation bei 100 mm Druck ergab folgende Fraktionen: 95 bis 115° 9,8 %, 115 bis 130° 20,4 %, 130 bis 170° 11,9 %, 170 bis 190° 47,5 %, 190 bis 240° 9,0 %. Aus der weiteren Untersuchung der Fraktionen folgte, daß in dem Öl dl-α-Pinen (Nitrosochlorid, Smp. 119°; Oxydation zu dl-Pinonsäure), dl-Sabinen (Oxydation zu dl-Sabinensäure, Smp. 58°), l-Caryophyllen (Nitrosochlorid, Smp. 158 bis 160°;

---

[1]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 59 (1925), 146.

Nitrosat, Zersp. 162°; Bildung von Caryophyllenalkohol, Smp. 94 bis 96°; Phenylurethan, Smp. 136°), Palmitinsäure (Smp. 61 bis 62°), wahrscheinlich Dipenten (Tetrabromid, Smp. 120 statt 124 bis 125°) und ein Sesquiterpenalkohol enthalten waren.

ÖL DER FRÜCHTE. Die Früchte gaben bei der Destillation 0,76% eines im Geruch an Neroli erinnernden Öls[1]), das pfefferartig schmeckte und auf der Zunge das Gefühl einer angenehmen Frische hinterließ. $d_{13°}$ 0,872; α_D — 27° 24′; n_D 1,487; Siedetemperatur gegen 173 bis 174°.

578. Öl von Clausena anisum-olens.

Die Blätter von *Clausena anisum-olens* (Blanco) Merrill riechen nach Bacon[2]) stark nach Anis und dienen auf den Philippinen, ebenso wie ihr alkoholischer Extrakt, zur Darstellung von Likören. Aus den Blättern dieser Rutacee gewann Brooks[3]) in einer Ausbeute von 1,16% ein farbloses Öl von den Eigenschaften: $d_{30°}^{30°}$ 0,963, $\alpha \pm 0$, $n_{D30°}$ 1,5235, V. Z. 3,6. Es bestand zu 90 bis 95% aus Methylchavicol, das durch Oxydation zu Homoanissäure (Smp. 84 bis 86°) gekennzeichnet wurde.

Nach Brooks werden bestimmte philippinische Zigarettensorten mit den Blättern von *Clausena anisum-olens* parfümiert.

579. Öl von Clausena Willdenowii.

Eine Probe eines aus Französisch-Indien stammenden Öls[4]) von *Clausena Willdenowii* bildete eine rötliche, schwer bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Es enthielt 11% Ester (berechnet auf $C_{10}H_{17}OCOCH_3$) und 6,2% Alkohol ($C_{10}H_{18}O$).

580. Öl von Aegle marmelos.

Die Blätter des *Modjo*baumes von *Aegle marmelos* Corr. gelten, nach einer Mitteilung von Ritsema[5]), bei den Eingeborenen der Insel Madura als ein Heilmittel gegen die Maul- und

[1]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1900**, 74.

[2]) Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A, 130.

[3]) Ebenda 6 (1911), A, 344.

[4]) Berichte von Roure-Bertrand Fils April **1903**, 35.

[5]) Jaarb. dep. landb. in Ned.-Indië, Batavia **1908**, 52; Bericht von Schimmel Co. April **1910**, 16.

Klauenseuche. Aus den Blättern ließ sich in einer Ausbeute von etwa 0,6% ein schwach gelb gefärbtes Öl destillieren (d_{25° 0,856; α_{D26° + 10,71°; V. Z. 10,6), das in folgende Fraktionen zerlegt wurde: I. Sdp. bis 100° 5 g, II. 100 bis 130° 5,1 g, III. 130 bis 160° 1 g, IV. Rückstand 1,5 g.

Fraktion II enthielt d-Limonen, das durch den Sdp. 175° und durch das Tetrabromid (Smp. 104 bis 105°) näher gekennzeichnet wurde. Aldehyde konnten in dem Öl nicht nachgewiesen werden. Eigentümlich ist, daß das Öl beim Stehen an der Luft innerhalb 1/4 Stunde einen Verlust von etwa 8% seines ursprünglichen Gewichtes erleidet, wobei es sich stark trübt. Bei längerem Stehen wird das Öl wiederum klar, wobei es eine dickflüssige, harzige Beschaffenheit annimmt. Ein solches dickflüssiges Produkt wurde auch bei der Destillation von getrockneten Blättern erhalten.

581. Öl von Hortia arborea.

Die frische Rinde von *Hortia arborea* Engl. liefert nach Th. Peckolt[1]) 0,054% ätherisches Öl. d_{18° 1,069.

582. Öl von Phebalium dentatum.

Aus den frischen bei Port Jackson (Australien) gesammelten Blättern von *Phebalium dentatum* Smith, einer großen, strauchartigen Rutacee, gewann A. R. Penfold[2]) durch Wasserdampfdestillation 0,17 bis 0,25% hellgelbes, angenehm wie die Früchte der gemeinen Passionsblume *(Passiflora edulis)* riechendes ätherisches Öl mit den Konstanten: d_{15° 0,8704 bis 0,8717, α_{D20° + 18,5 bis + 20,25°, n_{D20° 1,4640 bis 1,4666, löslich in 6 bis 7 Vol. 80%igen Alkohols, E. Z. 69,8 bis 90,3, E. Z. nach Actlg. 114,1 bis 129,2. In dem Öl wurden d-α-Pinen und ein anderes, nicht identifiziertes Terpen, Butyl- und Amyl-butyrat und -isovalerianat, Geraniol und Citronellol, frei und als Ester der Butter-, Capron- und Ameisensäure, kleine Mengen von Citral (β-Naphthocinchoninsäure, Smp. 202°), Sesquiterpen, Sesquiterpenalkohol, phenolischen Bestandteilen und einem Paraffin (Smp. 65 bis 66°) nachgewiesen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 9 (1899), 952.

[2]) Journ. and Proceed. Royal Soc. of N. S. W. 60 (1927), 340.

583. Öl von Phebalium nudum.

C. B. Radcliffe und W. J. Short[1]) erhielten bei der Destillation der Blätter und Zweigenden der „*Mairehau*"-Staude, *Phebalium nudum* Hook., 0,24 % ätherisches Öl mit folgenden Konstanten: $d_{4°}^{13°}$ 0,9345, $[\alpha]_{577^{14°}}$ + 15,56°, $n_{D17°}$ 1,4844, löslich in allen Teilen 90 %igen und mit Trübung in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, S. Z. 2,4, E. Z. 146,2, E. Z. nach Actlg. 171,6, Aldehydgehalt (als Citral berechnet) 1,5 %. Systematisches Fraktionieren und die Untersuchung der Fraktionen ergab folgende Zusammensetzung des Öls: Camphen (Isoborneol Smp. 210°; Bromalverbindung, Smp. 71,5°); Limonen (Tetrabromid, Smp. 104,5°); α-Terpinylacetat (Nitrosochlorid des Terpineols, Smp. 107°); Citronellal (Semicarbazon, Smp. 84°), Citral (Semicarbazon, Smp. 164° u. 170 bis 171°); Zimtsäure (Smp. 133°), ein Phenol (Farbreaktion mit Eisenchlorid); wahrscheinlich di- und tricyclische Sesquiterpene. Das Wasseröl enthielt Essigsäure, Isovaleriansäure (Amid, Smp. 128,5 bis 129°) und Zimtsäure.

584. Thamnosmaöl.

Aus den dornigen Zweigen von *Thamnosma* (wahrscheinlich *texana*), einer fast blattlosen, bei Lahontan Dam in Churchill County (Nevada) wachsenden Rutacee, gewannen M. Adams und R. Billinghurst[2]) durch Wasserdampfdestillation 0,05 % eines wohlriechenden Öls mit den Konstanten: $d_{18°}$ 0,9593, $[\alpha]_{D20°}$ + 57,67°, $n_{D20°}$ 1,4737.

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. 47 (1928), T. 324; Chem. Zentralbl. 1929, I. 1276.
[2]) Journ. Americ. chem. Soc. 49 (1927), 2896.